



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**Faculdade de Engenharia Química**

**MARCELO JOSÉ DUARTE**

**ESTUDO DA ENCAPSULAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DE  
*GERANIOL* POR SPRAY DRYING UTILIZANDO  
DIFERENTES MATERIAIS DE PAREDE.**

**ENCAPSULATION STUDIES OF GERANIOL ESSENTIAL OIL BY  
SPRAY DRYER USING DIFFERENT WALL MATERIALS**

**CAMPINAS**

**2016**

**Marcelo José Duarte**

**Autor**

**Estudo da encapsulação do Óleo Essencial de *Geraniol* por  
Spray Drying utilizando diferentes materiais de parede.**

*Dissertação apresentada à Faculdade de  
Engenharia Química da Universidade Estadual  
de Campinas como parte dos requisitos  
exigidos para a obtenção do título de Mestre  
em Engenharia Química.*

**Edison Bittencourt**

**Orientador e Supervisor**

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL  
DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO MARCELO JOSÉ  
DUARTE, E ORIENTADA PELO PROF. DR. EDISON BITTENCOURT

**CAMPINAS**

**2016**

**Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s):** Não se aplica.

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

D85e Duarte, Marcelo José, 1979-  
Estudo sobre a encapsulação em spray dryer do óleo essencial de Geraniol utilizando goma arábica e maltodextrina como materiais de parede / Marcelo José Duarte. – Campinas, SP : [s.n.], 2016.

Orientador: Edison Bittencourt.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Encapsulação. 2. Goma arábica. 3. Maltodextrina. 4. Repelentes. I. Bittencourt, Edison, 1941-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Encapsulation studies of Geraniol essential oil by spray dryer using arabic gum and maltodextrin as wall materials

**Palavras-chave em inglês:**

Encapsulation

Arabic gum

Maltodextrin

Repellents

**Área de concentração:** Ciência e Tecnologia de Materiais

**Titulação:** Mestre em Engenharia Química

**Banca examinadora:**

Edison Bittencourt [Orientador]

Marcos Massi

João Sinézio de Campos Carvalho

**Data de defesa:** 14-12-2016

**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Química

Banca examinadora constituída pelos professores doutores:

Edison Bittencourt: Orientador - FEQ – UNICAMP

João Sinézio de Carvalho Campos: Examinador - FEQ – UNICAMP

Marcos Massi: Examinador - ICT - UNIFESP

Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.



*Aos meus pais, irmãos, esposa, filhos e queridos amigos.*

## **AGRADECIMENTOS**

A possibilidade da execução deste trabalho está vinculada a pessoas que contribuíram diretamente e indiretamente.

Aos meus pais, Eliane e José, que me possibilitaram a ter acesso a educação e sempre enfatizaram que é através dela que ocorriam as maiores transformações no homem.

A minha esposa Claudia por oferecer amor, incentivo e compreensão nas minhas ausências para realizar este trabalho.

Aos meus filhos Olavo e Cecilia, que desde o período de gestação trouxe um novo sentido para todas as coisas da vida e uma obrigação ao meu desenvolvimento, já que passei a ser referencia.

Aos meus irmãos, Ettienne, Jessica e Guilherme por estarem sempre comigo e por ensinar lições que compuseram o meu “eu”.

A minha sogra Nadir, minha segunda mãe que foi capaz de superar imensos obstáculos me mostrando um modelo de coragem e luta pela vida.

Ao meu orientador Edison que sempre acreditou em meu trabalho e traz a ciência dentro do seu coração não só como um estado prático, mas também com o estado puro da filosofia.

Ao Osmar Cossi, pelos incentivos constantes em quebrar barreiras gerando inovação.

Ao meu amigo Ubiraci que sempre esteve comigo durante meus testes em laboratório e pelo constante incentivo.

A Labmaq e toda a sua equipe, em especial a Luciana e Fabio que me receberam e me auxiliaram com conhecimento durante o microencapsulamento do meu material.

Ao meu amigo Cezar, por abrir espaço no laboratório de controle de qualidade da empresa Ipanema e por me ceder as suas valiosas críticas.

A equipe do Laboratório de microscopia da FEQ - Unicamp, em especial ao Adilson e Kelly, por conseguirem encaixar as análises em MEV nos momentos certos.

A todos de maneira geral que contribuíram de alguma maneira para que este trabalho fosse realizado. Meu muito Obrigado.

*“A dúvida é o principio da sabedoria”.*

*Aristóteles.*

*“Não basta conquistar a sabedoria, é preciso usa-la”.*

*Cícero.*

## Resumo

O óleo essencial Geraniol é um monoterpeno largamente utilizado nas indústrias alimentícia, cosmética e farmacêutica. Suas características físico-químicas permitem-no ter ações como bactericida, conservante, repelente, odorizante e aromatizante, além de imitar o feromônio de localização de insetos polinizadores. Seu único problema é a baixa atividade relacionada ao período de ação deste óleo essencial quando aplicado "*in natura*" nas áreas de tratamento devido a sua fácil volatilização e consequente redução da sua concentração. Uma das maneiras de melhorar a performance deste óleo é a técnica de encapsulação. Nesta técnica o óleo fica envolvido por uma parede capaz de preservá-lo e controlar a sua liberação pela volatilização. Neste trabalho o óleo essencial Geraniol foi encapsulado por atomização em Spray Drying e para isso foram preparadas amostras de emulsão aquosa para testar três diferentes materiais de paredes (MP) de fontes naturais nas seguintes estruturas e concentrações (m/m): A1 – água (60%), Maltodextrina (MP – 30%) e óleo Geraniol(10%); A2 – água (60%), Goma Arábica (MP – 30%) e óleo Geraniol(10%) e uma mistura de Maltodextrina (15%) e Goma Arábica (15%), água (60%) e óleo de Geraniol (10%). As emulsões foram caracterizadas quanto à quantidade e diâmetro de gota, índice de polidispersão e potencial zeta. Já as amostras de Geraniol encapsulados produzidas foram caracterizadas morfolologicamente por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e quanto ao tamanho e quantidade de partículas. As amostras também foram mantidas em câmara de estabilidade (30°C a 65% de umidade) para analisar o nível de preservação da massa de óleo essencial conservado no interior das cápsulas através de cromatografia gasosa – todas as análises realizadas nos intervalos (em dias) T1, T7 e T15. Os resultados demonstraram que o óleo de Geraniol microencapsulado com Goma Arábica teve melhor eficiência de encapsulação e preservou o óleo por maior tempo no período de estudo.

Palavras-chaves: Encapsulação, Geraniol, Goma Arábica, Maltodextrina, Spray Drying.

## **Abstract**

The essential oil Geraniol is a monoterpene used in the food, cosmetic and pharmaceutical companies. Its physical and chemical characteristics have actions as a bactericide, preservative, repellent odorant and flavoring, as well as mimic the pheromone location pollinating insects. His only problem is the low activity related to the action period of this essential oil when applied "in natura" in the areas of treatment due to its easy volatilization and thus reducing its concentration. One way to improve the performance of this oil is the encapsulation technique. In this technique the oil of interest is surrounded by a wall capable of preserving it and control its release by volatilization. In this work the essential oil Geraniol was encapsulated by atomization in Spray Drying and this aqueous emulsion samples were prepared to test three different wall materials from natural sources (MP) in the following structures and concentrations (w / w): A1 - water ( 60%), maltodextrin (MP - 30%) and geraniol oil (10%); A2 - water (60%), gum arabic (MP - 30%) and geraniol oil (10%) and a mixture of maltodextrin (15%) and gum arabic (15%), water (60%) and oil geraniol (10%). Emulsions were characterized as to the quantity and droplet size, polydispersity index and zeta potential. However, the samples of geraniol encapsulated produced were characterized morphologically by scanning electron microscopy (SEM) and on the size and amount of particles. These samples were also kept in stability chamber (30 ° C at 65% humidity) to analyze the level of preservation of the essential oil of mass kept inside the capsules by gas chromatography - all analyzes were performed in the days T1, T7 and T15. The results showed that the microencapsulated Geraniol oil with gum arabic keeps preserved for as long as the capsule structure and oil content.

**Key-Words:** Encapsulation, Geraniol, Arabic Gum, Maltodextrin, Spray Drying.

## Lista de abreviações

GA – Goma Arábica

GE – Geraniol

ML – Maltodextrina

MP – Material de parede

m/m – Relação entre massa/massa

m/v – Relação entre massa e volume

A1 - Água (50%), Maltodextrina (mp – 30%) e óleo Geraniol(10%)

A2 – Água (60%), Goma Arábica (mp – 30%) e óleo Geraniol(10%)

A3 - Mistura de Maltodextrina (15%) e Goma Arábica (15%), água (50%) e óleo de Geraniol (10%)

q.s.p – *Quantidade suficiente para* completar a formulação

W – Watts

pcm – Pés cúbicos por minuto

m<sup>3</sup>/mint - Metros cúbicos por minuto

°C – Graus Celsius

l/h – Litros por hora

kg – Quilograma

MME – Massa em kg do material encapsulado obtido na secagem

a/o – Sistema água/óleo

pH – Potencial hidrogeniônico

EE – Eficiência de encapsulamento

µm – Micron

Å - Angstrom

d.nm – Diâmetro em nanômetro

T1 – Amostra com 1 dia na câmara de estabilidade

T7 – Amostra com 7 dias na câmara de estabilidade

T15 – Amostra com 15 dias na câmara de estabilidade

t<sub>0</sub> – Tempo Inicial

t<sub>f</sub> – Tempo final

psi – Libra-força aplicada à uma área de 1 polegada quadrada

IC – Interior da cápsula

SC – Superfície da cápsula

LRAC – Laboratório de Caracterização de Biomassa, Recursos Analíticos e de Calibração – Faculdade de Engenharia Química (FEQ) – UNICAMP

MFA – Microscopia de força atômica (em inglês *AFM – Atomic force microscope*)

UR – Umidade relativa medida em teor de H<sub>2</sub>O

mmHg – Milímetros de Mercúrio

## **Lista de Tabelas**

Tabela 1. Informações físico-químicas do Geraniol.

Tabela 2. Especificações do Spray Dryer utilizado no ensaio de secagem.

Tabela 3. Concentrações (em % m/m) e respectivas massas (em kg) de cada mistura (A1, A2, A3)

Tabela 4. Parâmetros de ajuste do Spray Dryer.

Tabela 5. Especificações do analisador de partícula e condições de análise

Tabela 6. Informações sobre o Cromatógrafo gasoso e condições analíticas para identificação do Geraniol.

Tabela 07. Descrição dos valores de rendimento de encapsulação obtidos para as amostras A2 e A3.

Tabela 08. Resultados obtidos nas análises por difração à laser para as amostras A2 e A3.

Tabela 09. Análise de correlação linear pelo teste de Pearson para verificar relação entre as variáveis Teor de Geraniol e Teor de H<sub>2</sub>O



## Lista de Figuras

Figura 1. Estrutura molecular do monoterpene Geraniol (fonte: Tantman, 2002).

Figura 2. Modelos de cápsulas: (A) esfera – quando o núcleo é disperso uniformemente no material da matriz; (B) cápsulas simples – quando o núcleo está localizado na região central da cápsula; (C) cápsula simples irregular; (D) multi-paredes; (E) multi-núcleos; (F) agrupamento de cápsulas. (ARSHADY, 1993; DZIEZAK, 1988)

Figura 3. Fluxograma de operação e descrição dos componentes e etapas do Spray Dryer

Figura 4. Estrutura química da goma arábica. Fonte: Adaptado de: (ISLAM et al., 1997).

Figura 5. Diâmetro do tamanho de gota em função da concentração de goma arábica em uma emulsão água + goma arábica + óleo de laranja (GARTI, 1993).

Figura 6. Aumento do tamanho de gota quando um sistema goma (19% m/m) + óleo de laranja (20% m/m) e água, quando exposto à uma temperatura de 100°C ao longo do tempo (GARTI, 1993).

Figura 7. Estrutura química da Maltodextrina. Fonte: (CARRETO, 2010).

Figura 8. Spray Dryer, modelo MSD 0.5 da empresa Labmaq do Brasil Ltda. (Fonte: imagem cedida pelo fabricante)

Figura 9. Distribuição de tamanho de gota da emulsão da amostra A2 realizada em triplicata.

Figura 10. Distribuição de tamanho de gota da emulsão da amostra A3 realizada em triplicata.

Na figura 11. Potencial Zeta para amostras A2 e A3.

Figura 12. Micrografias “a”, “b” (amostra A2) e “c” e “d” (amostra A3) em MEV, em escalas de 20  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ , 30  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ , respectivamente no tempo T1 (1 dia após o processo de encapsulação).

Figura 13. Micrografias “e”, “f” (amostra A2) e “g” e “h” (amostra A3) em MEV, em escalas de 20  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ , 30  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ , respectivamente no tempo T1 (1 dia após o processo de encapsulação).

Figura 14. Micrografias “i”, “j” (amostra A2) e “l” e “m” (amostra A3) em MEV, em escalas de 20  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ , 30  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ , respectivamente no tempo T1 (1 dia após o processo de encapsulação).

Figura 15. Demonstração gráfica da distribuição dos tamanhos de partículas ( $\mu\text{m}$ ) da amostra A2 (Goma Arábica + Geraniol)

Figura 16. Distribuição dos tamanhos de partículas ( $\mu\text{m}$ ) da amostra A2 (Goma Arábica + Maltodextrina + Geraniol)

Figura 17. Perfil cromatográfico do Geraniol nos tempos (minutos) de retenção 20,6 e 20,9.

Figura 18. Teor de Geraniol ao longo de 15 dias nas amostras A2 e A3, tanto no interior da cápsula (IC) como na superfície (SC).

Figura 19. Comportamento da umidade nas cápsulas ao longo de 15 dias nas amostras A2 e A3

Figura 20. Eficiência de encapsulação das amostras A2 e A3

## Sumário

1.INTRODUÇÃO.....	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	19
2.1 GERANIOL.....	19
2.2 PROCESSO DE ENCAPSULAÇÃO.....	20
2.3 MATERIAIS DE PAREDE.....	22
2.4 GOMA ARÁBICA.....	23
2.5 MALTODEXTRINA.....	25
3.OBJETIVOS.....	26
3.1 OBJETIVOS GERAIS.....	26
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	26
4.MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
4.1 SOBRE AS MATERIAS PRIMA UTILIZADAS NA FORMAÇÃO DA CÁPSULA.....	27
4.2 SOBRE O SPRAY DRYER.....	27
4.3 COMBINAÇÃO DOS MATERIAIS PARA PRODUÇÃO DAS CÁPSULAS, FORMULAÇÃO E CARCTERIZAÇÃO DA EMULSÃO.....	28
4.3.1 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DA EMULSÃO.....	29
4.4 SOBRE A SECAGEM POR SPRAY DRYER, OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS DE CÁPSULAS E SEUS RESPECTIVOS ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	30
4.4.1 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS CÁPSULAS.....	31
5.RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA EMULSÃO.....	36
5.1.1 RESULTADOS PARA TAMANHO DE PARTICULA NA EMULSÃO, ÍNDICE DE POLIDISPERSÃO E POTENCIAL ZETA.....	36
5.1.2 RESULTADOS DE RENDIMENTO DE ENCAPSULAÇÃO, MORFORLOGIA DAS CÁPSULAS E EFICIENCIA DE ENCAPSULAÇÃO....	39
6.CONCLUSÃO.....	52
7.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	53

## 1. INTRODUÇÃO

Os desequilíbrios ambientais propostos pelo crescimento desordenado da população e consecutivamente das demandas de consumos foram uma das principais causas do aumento do número de pragas na agricultura e na pecuária.

Estas pragas infestavam as lavouras e adoeciam os animais, causando ao final danos ao alimento, prejuízos à produção e consecutivamente à comercialização.

Como solução surgiram os inseticidas, que desde meados do século XX foram considerados como um dos principais fatores responsáveis pelo aumento da produtividade agrícola e da pecuária. No entanto, havia um contraponto: a maior parte dos inseticidas, ofereciam com o uso descontrolado severos riscos para o meio ambiente e para a saúde dos seres vivos. São inúmeros os prejuízos já identificados pelo uso dos inseticidas, tais como: contaminação dos corpos de água, e consequentemente a redução da população dependente deste meio; intoxicação e alteração do metabolismo das plantas e dos animais tratados, que acumulam em seus organismos altas concentrações de resíduos dos diversos princípios ativos utilizados para controlar e eliminar as pragas; desequilíbrio das microbiotas por também reduzir e/ou eliminar as populações de insetos benéficos aos ciclos naturais, que servem de alimentos e que fazem decomposição de material orgânico, entre outros (MACKENZIE *et al.*, 1989; PAZOU *et al.*, 2006; FAO , 1999; FAO, 2004; SARKAR *et al.*, 2000).

Outro problema amplamente discutido e estudado nos últimos anos sobre o uso descontrolado de inseticidas é a diminuição do número de abelhas polinizadoras em ambientes onde estes tipos de produtos são utilizados. Estima-se que caso não haja controle do uso dos pesticidas nas áreas de culturas nas próximas décadas, todo ecossistema entraria em colapso, pois perderiam os principais grupos de animais responsável pela polinização das plantas e consequentemente da preservação da vida vegetal e animal, sendo esta última totalmente dependente da primeira – este evento ganhou o nome de Distúrbio do Colapso das colônias que sugere uma catástrofe ambiental caso haja interrompimento das atividades das abelhas polinizadoras (FAO, 2004; MALERBO, 1996; ATKINS *et al.*, 1986).

Para se ter ideia, mais da metade das mais de 240.000 espécies de plantas no mundo dependem da polinização. A polinização pode ocorrer de várias maneiras: pelo vento, água, aves, abelhas, etc. No entanto as abelhas são as maiores responsáveis por este processo, sendo considerado o principal agente polinizador, respondendo por mais de 90% da produção alimentos em algumas regiões do mundo (FAO, 2004; PETTIS *et al.*, 2013). Na agricultura estima-se que as produções dependentes de polinizadores ultrapassem aos \$60 bilhões.

Em algumas culturas, como o caso dos *Citrus sp*, a qualidade e a quantidade dos frutos produzidos, sua respectiva concentração de açúcares e a quantidade de sementes estão todos intimamente e diretamente ligados ao número de visitas de insetos polinizadores, principalmente das abelhas. Conforme estudo realizado por MALERBO (1996) mais de 50% da produção de laranjas dependem do número de visitas de abelhas (pelo menos 10 visitas).

Embora estudos recentes realizados por WU *et al.* (2011) que demonstraram que os pesticidas também contaminam o pólen, este utilizado como alimento pelas abelhas, ainda não existem barreiras regulatórias em quase todos os países em desenvolvimento que impeçam ou diminuam algumas classes de inseticidas que prejudicam diretamente estes agentes polinizadores. Estas proibições ocorreram apenas a partir de 2013 pela Comunidade Europeia para o uso de alguns inseticidas da classe dos neonicotinóides, como por exemplo o Imidaclopride, Tiametoxam e Clotianidina. No Brasil as proibições de algumas moléculas de inseticidas foram temporariamente aplicadas em um curto período em 2012 pelo Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis (Ibama) que acabou cedendo ao *lobby* das empresas do agronegócio e liberando a utilização ainda dentro do mesmo ano.

Por estes motivos citados é que tanto as culturas de agricultura como a pecuária sempre tiveram o desejo por uma alternativa de origem natural e de baixa toxicidade que fosse capaz de atrair os insetos polinizadores, ao mesmo tempo que repelisse os insetos considerados pragas ou vetores de contaminação, por longo período após aplicação. Sendo assim, os óleos essenciais e seus compostos acabam sendo considerados alternativas viáveis e eficazes quando integrados à sistemas com tecnologia de preservação.

O Geraniol possui ações de atratividade e repelência mais eficazes demonstradas em vários trabalhos quando comparados a outros mais comuns de

mercado, como o Citronelol e o Linalol (MULLER *et al.*, 2009; KARIN *et al.*, 1990; MALERBO, 1991; MALERBO 1996; NERIO *et al.*, 2010). No entanto, os monoterpenos apresentam curto tempo de atividade e por isso despertou o interesse neste trabalho – avaliar uma combinação entre materiais de parede de fontes naturais e com propriedades adesivas (Goma arábica e Maltodextrina) com o Geraniol, na tentativa de despertar o interesse de sua utilização em substituição dos inseticidas com alto resíduo e toxicidade, já que poderá ser possível prolongar o seu tempo de ação, quando associado a mecanismos que o protejam das ações físicas do ambiente, ao mesmo tempo que controlem sua liberação.

Em um estudo realizado por MALERBO *et al.* (2004) foi identificado que o tempo de atividade do Geraniol, Linalol e outros atrativos utilizados *in natura* (à uma concentração de 0,2%) e dispersos em água ou xarope (50% água + 50% açúcar) não teve atividade de atratividade ou repelência maior que 4 horas. Em outro trabalho preliminar realizado pelo mesmo autor deste trabalho foi identificado que a atividade de atração de polinizadores (ex.: abelha *apis mellifera*) do Geraniol disperso em veículo álcool/óleo de soja (5% de álcool isopropílico + 0,2% de Geraniol *in natura* e óleo de soja refinado como q.s.p) mostrou-se efetivo por  $\pm 3$  horas (desvio padrão  $\pm 0,35$  horas) em 3 aplicações realizadas em uma cultura de laranja da espécie *Citrus sinensis* Osbek. Tendo em vista o pouco tempo de atividade dos materiais testados frente ao período de floração (maior que 2 meses) e a necessidade de várias visitas do agente para que a flor atinja o processo de frutificação é que se identifica a necessidade de estender o período de atividade do Geraniol. Também cabe citar que no levantamento bibliográfico realizado neste trabalho foi identificada a ausência de literatura que tratasse do Geraniol em processos de encapsulação, o que reforça os objetivos desta pesquisa.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Geraniol

O Geraniol é um álcool monoterpreno acíclico ( $C_{10}H_{18}O$  - ver figura 1) derivado dos óleos essenciais das plantas e possui várias ações: farmo-terapêuticas (ex.: ações antitumoral), conservante (bactericida), odorizante (tanto para alimentos, produtos de limpeza e para ambientes), atrativo de insetos polinizadores (por imitar o seu feromônio de localização) e repelente de um grande número de insetos considerados pragas agrícolas e da pecuária (CHARBONNEAU et al., 2016; CARDOZO, 2007; BURT, 2004; BAUER et al., 1985; DEANS et al., 1987; BAKKALI et al., 2008; NERIO et al., 2010; GILLIJ et al., 2008; ECROYD et al., 1995; CARNESECCHI et al., 2004; MALERBO, 1991).

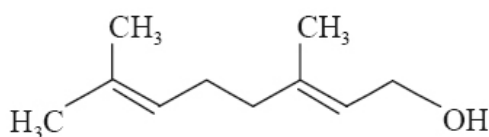


Figura 1. Estrutura molecular do monoterpreno Geraniol (fonte: TANTMAN, 2002).

Tabela 1. Informações físico-químicas do Geraniol.

Forma	Líquido
Cor	Amarelado
pH	Não classificado
Ponto de fusão	- 15° C
Ponto de ebulição	230° C
Pressão de vapor (20°C)	0,52 mmHg
Massa específica em 20° C	0,88 g/l
Solubilidade em água	0,686 g/l –praticamente insolúvel
Densidade de vapor (vs o ar)	5,31
Ponto de fulgor	108° C

No entanto e apesar da vasta possibilidade de utilização, o Geraniol, assim como grande parte dos monoterpreno, não despertam tanto o interesse de

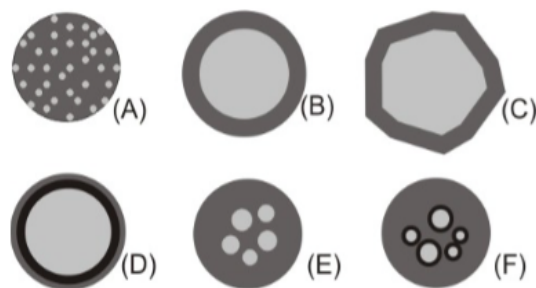
industrializadores quando utilizado “*in natura*” devido ao seu curto tempo de atividade, já que facilmente perde massa por volatilização ou degrada por oxidação.

Por este motivo este óleo tem atraído atenção de pesquisadores na tentativa de descobrir técnicas para sua preservação quando o óleo é exposto a fatores ambientais que favorecem sua degradação e/ou volatilização (MILLER *et al.*, 2009)

Uma das técnicas utilizadas para preservar a essência dos óleos essenciais é a encapsulação.

## 2.2 Processo de encapsulação

A encapsulação é uma técnica de revestimento de substâncias líquidas ou sólidas, denominadas de recheio ou núcleo, com um determinado material de parede, preservando-as das ações externas, até que suas atividades sejam necessárias. As cápsulas ou matrizes podem ser construídas de tamanho e morfologia variadas (conforme figura 2) utilizando desde um componente para sua formação até multi-combinações.



Fonte: (AZEREDO, 2005)

Figura 2. Modelos de cápsulas: (A) esfera – quando o núcleo é disperso uniformemente no material da matriz; (B) cápsulas simples regular – quando o núcleo está localizado na região central da capsula; (C) cápsula simples irregular; (D) multi-paredes; (E) multi-núcleos; (F) agrupamento de cápsulas. (ARSHADY, 1993; GIBBS, 1999)

Várias técnicas de encapsulamento já foram desenvolvidas e são utilizadas em escala industrial: atomização, leiteo fluidizado, coacervação, extrusão, inclusão molecular, inclusão em lipossomas, etc.



A técnica de encapsulamento de atomização, também conhecida por secagem em “Spray Drying” demonstrou eficácia nos estudos com óleos essenciais, além do seu baixo custo (RE, 1998; BANG *et al.*, 1990; BERTOLINI, 1999; ROSENBERG *et al.*, 1990). Trata-se de uma das técnicas mais antigas, tendo suas primeiras operações na década de 30 na indústria de alimentos.

O Spray Drying é um equipamento de secagem por aspersão de materiais coloidais fluidos combinados em uma emulsão (substância de interesse hidrofóbica + material de parede em solução, suspensão ou pasta + água) convertendo-os na forma particulada seca pela ação do ar aquecido em uma câmara de secagem. Esta técnica usualmente bom rendimento na produção de substâncias encapsuladas à um custo acessível, podendo ser reproduzido em escala industrial (ROSENBERG *et al.*, 1990, ASCHERI, 2003; PIMENTEL, 1987).

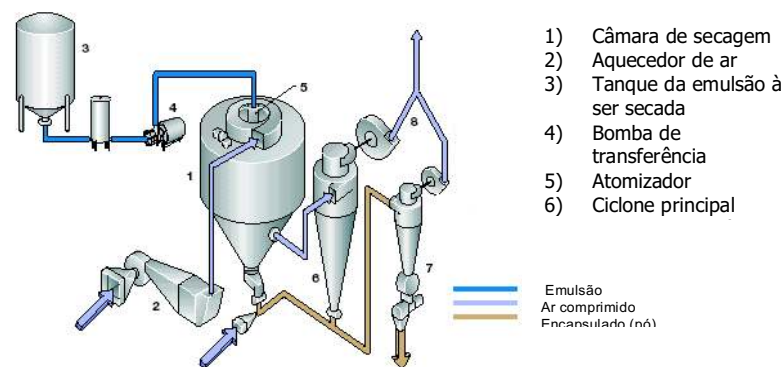


Figura 3. Fluxograma de operação e descrição dos componentes e etapas do Spray Dryer

No processo de encapsulação por Spray Dryer alguns parâmetros são importantes, pois estão relacionados diretamente com o resultado final do produto seco. Grande parte delas são descritos em vários trabalhos de pesquisa, entre os quais podem-se destacar (MASTERS, 1985):

- Relação entre a taxa de secagem e volume de sólidos: trata-se do efeito termodinâmico entre a vazão e temperatura do ar de entrada, da vazão de alimentação da bomba que transfere o material/emulsão para dentro da câmara de secagem e a taxa de desidratação do material de parede. Este ponto está relacionado diretamente com a coalescência do material de parede.

- Tempo de exposição da emulsão e do material seco na câmara de secagem: o período de exposição pode definir a morfologia de superfície e o teor de água da cápsula, até a eficiência de encapsulação (relação percentual entre a quantidade de material de interesse a ser encapsulado na emulsão vs a quantidade preservada no interior da cápsula).
- Tipo do atomizador (bico que fará o spray dentro da câmara de secagem): define parcialmente o tamanho de gota e a amplitude do spray atomizado no interior da câmara de secagem.

Outros parâmetros fundamentalmente considerados no processo de encapsulação estão relacionados as propriedades físico químicas dos materiais de parede e do material de interesse (recheio ou núcleo). Estas características são monitoradas durante todo o processo de encapsulação e definem o resultado final do produto obtido (MASTERS, 1985; GARTI, 1993; ALAMILLA, 2005). Dentre alguma delas podem-se citar: potencial zeta (importante indicador de estabilidade da emulsão), tamanho/diâmetro de gota da emulsão, índice de polidispersividade (define quantitativamente e qualitativamente as populações de gota presentes na emulsão), etc.

### **2.3 Materiais de parede**

Os materiais de parede têm a função de empacotar as partículas de interesse, formando um invólucro semipermeável que não terá apenas a função de proteger o material de interesse (considerado “recheio” ou núcleo), mas também definirá o mecanismo de sua liberação. São vários os compostos utilizados como material de parede e que apresentaram bons resultados: celulose e derivados, lipídeos, proteínas, carboidratos e gomas (SHAHIDI, 1999; AUGUSTIN, 2001; BRAZEL, 1999; RISCH *et al.*, 1995). O que define sua escolha é uma relação entre o tempo e o mecanismo para sua quebra/degradação e consequente liberação do núcleo, tanto quanto sua compatibilidade com o material a ser preservado e suas propriedades químico-físicas (propriedades mecânicas, capacidade e rendimento na formação de filme, viscosidade, porosidade, solubilidade, transição vítrea, custo, etc.) que definirão se a liberação do recheio ocorrerá por difusão, por degradação, por

solvente, por pH, por temperatura, pressão, etc. (BRAZEL, 1999; JACKSON *et al.*, 1991, ARSHADY, 1993; DZIEZAK, 1988).

Duas alternativas viáveis como materiais de parede são a Goma Arábica e a Maltodextrina. São vários os trabalhos que utilizaram estes dois materiais e demonstraram bons resultados (MEHNERT, *et al.*, 2001; BRAZEL, 1999; JACKSON *et al.*, 1991, ARSHADY, 1993; DZIEZAK, 1988).

## 2.4 Goma Arábica

A Goma Arábica, também conhecida por goma acácia ou goma indiana, tem origem vegetal pela exsudação de árvores como Acácia Senegal e Acácia seyal (THEVENET, 1988).

Trata-se quimicamente de um polissacarídeo complexo que contém íons cálcio, magnésio e potássio em sua molécula (PRAKASH *et al.*, 1990). É considerada uma mistura de duas frações distintas, com estruturas químicas diferentes (BEMILLER *et al.*, 1996). A primeira fração representa 70% da goma e é composta por cadeias de polissacarídeos com pouco ou nenhum material nitrogenado, já segunda fração é formada por aproximadamente 2% de proteína ligada covalentemente ao carboidrato (OSMAN *et al.*, 1993; RANDALL *et al.*, 1989]. É a fração de proteína que parece ser predominantemente responsável pelas propriedades emulsificantes e estabilizantes especiais da goma arábica (RANDALL *et al.*, 1989).

Também denominada como *wattle blossom* a estrutura química da goma arábica é formada de uma cadeia principal de galactana ligando lateralmente cadeias de galactose/arabinose fortemente ligadas. A metade do carboidrato é composto de D-galactose (40% dos resíduos), L-arabinose (24%), L-ramnose (13%), e 2 ácidos urônicos, responsáveis pelo caráter polianiónico da goma, o ácido D-glucurônico (21%) e o ácido 4-O-metil-D-glucurônico (2%) (DICKINSON, 2003).

A goma é negativamente carregada acima de pH 2,2, e a baixos pHs (<2,2) pela dissociação dos grupos carboxilas. É um bom emulsificante e sua viscosidade de  $\pm 1,8$  mPa.s (em solução a 1%) é considerada baixa comparadas á alguns polissacarídeos de massa molar similar. Sua capacidade de formar filmes está ligada ao poder de formação de uma camada macromolecular estabilizadora em torno das gotas do óleo (SANCHEZ *et al.*, 2002).

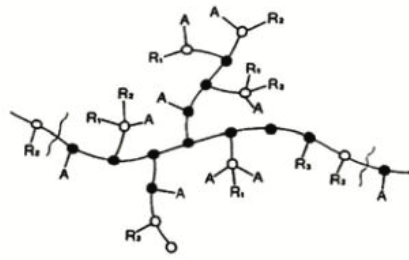


Figura 4. Estrutura química da goma arábica. Fonte: Adaptado de: (ISLAM et al., 1997).

A Goma Arábica é classificada como hidrocolóides devido a sua boa e estável interação em um sistema água/óleo (a/o) (DEA *et al.*, 1986; RANDALL *et al.*, 1986). Segundo GARTI (1993) um dos hidrocolóides mais estudados.

Quando utilizado como material de parede é recomendado a adição de teores de goma arábica acima de 20% na etapa de emulsão, pois seu acréscimo é inverso ao tamanho da gota gerado neste sistema. Esta relação pode ser verificada na figura 6 (GARTI, 1993).

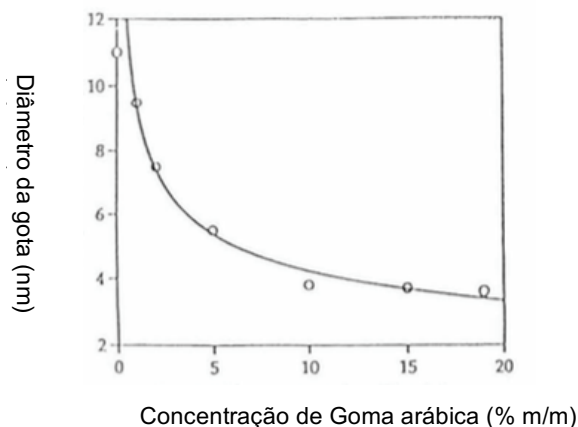


Figura 5. Diâmetro do tamanho de gota em função da concentração de goma arábica em uma emulsão água + goma arábica + óleo de laranja.

Outro fator importante no desempenho da goma arábica como material de parede é o tempo de sua exposição à altas temperaturas ou  $\text{pH} < 5$ . Isso pode comprometer sua interação em um sistema de emulsão a/o já que pode haver desnaturação de uma de suas proteínas de composição que participam do equilíbrio neste tipo de sistema (GARTI, 1993).

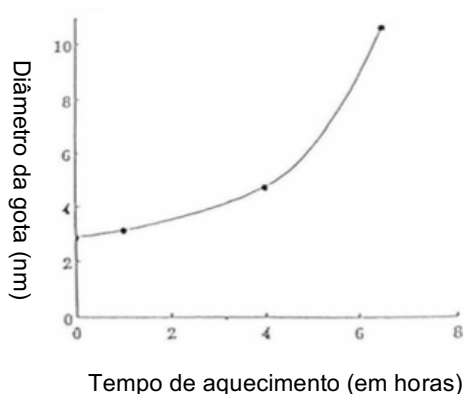


Figura 6. Aumento do tamanho de gota quando um sistema goma (19% m/m) + óleo de laranja (20% m/m) e água, quando exposto à uma temperatura de 100°C ao longo do tempo (Garti, 1993).

## 2.5 Maltodextrina

A Maltodextrina  $[(C_6H_{12}O_5)_nH_2O]$  é um polímero sacarídeo de fonte natural que consiste de unidades D-glicose ligadas por cadeia  $\alpha$  1-4 (REINECCIUS *et al.*, 1991). Têm sido extensivamente utilizadas em processos de encapsulação por apresentarem baixo custo, boa disponibilidade no mercado e capacidade de formar filme, devido às suas propriedades plásticas e ao seu poder redutor (QI *et al.*, 1999; ELNAGGAR *et al.*, 2010). Possui baixa viscosidade, mesmo em altas concentrações em soluções aquosas, contudo não pode ser considerado um ótimo emulsificante, sendo por este motivo combinado com outros materiais de parede para que esta propriedade seja melhorada. Trabalhos como THEVENET (1995) demonstraram que a Maltodextrina combinada com a goma arábica (1:1) mantinha resultados tão satisfatórios quando comparadas apenas com a goma arábica no processo de encapsulação de óleos essenciais.

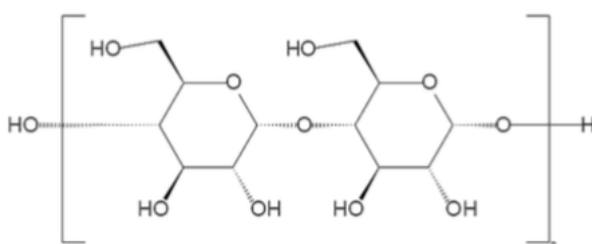


Figura 7. Estrutura química da Maltodextrina. Fonte: CARRETO (2010)

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1 Geral

Analisar a viabilidade técnica do método de encapsulamento por secagem em *Spray Drying* do Geraniol quando usada a Goma Arábica e a Maltodextrina como materiais de parede.

#### 3.2 Específicos

- Identificar o rendimento do processo de atomização por *Spray Drying* do Geraniol comparando a Goma Arábica e a Maltodextrina como materiais de paredes (MP) nas seguintes estruturas e concentrações (m/m): A1 - água (60%), maltodextrina (MP – 30%) e óleo Geraniol(10%); A2 – água (60%), goma arábica (MP – 30%), óleo Geraniol(10%); A3 - uma mistura de maltodextrina (15%) e goma arábica (15%), água (60%) e óleo de Geraniol (10%).
- Caracterizar a interação físico-química dos componentes Geraniol, água, maltodextrina e goma arábica, na formação de emulsão e consecutivamente sua estabilidade por potencial zeta e tamanho de gota e índice de polidispersividade vs o rendimento de material encapsulado obtido e suas características de tamanho e quantidade de partículas.
- Caracterizar quanto a morfologia (forma, tamanho e quantidade de partículas) em microscopia eletrônica de varredura (MEV) e contador e qualificador de partícula (Master Size – MS) para cada ensaio de Geraniol encapsulado obtido (A1, A2 e A3).
- Identificar o teor de Geraniol (em % relação m/m) de cada ensaio por cromatografia gasosa (CG) durante o estudo de estabilidade em câmara de estabilidade com ambiente controlado quanto temperatura e umidade (65% de umidade e 30°C) nos tempos (dias) T1, T7 e T15.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Sobre as materiais primas utilizadas na formação da cápsula:

Para encapsular o Geraniol foram escolhidos dois polímeros como materiais de parede: Maltodextrina e Goma arábica. Tanto a Maltodextrina como a Goma Arábica são fornecidas pela da empresa Henrifarma Ltda. Estes dois materiais de parede foram escolhidos por serem de fonte natural e serem solúveis em água, já que o gatilho desejado de degradação da cápsula seria a umidade relativa do ar quando o material for exposto ao ambiente.

O óleo essencial de Geraniol foi fornecido pela Empresa Geroma do Brasil Industria e comercio Ltda. a um teor de pureza mínimo de 98% g/ml.

### 4.2 Sobre o Spray Dryer:

O encapsulamento do Geraniol foi realizado por atomização por Spray Dryer. O atomizador foi fornecido pela empresa Labmaq do Brasil Ltda. Foi utilizado um equipamento com as especificações e parâmetros descritos na tabela 2.

Tabela 2. Especificações do Spray Dryer utilizado no ensaio de secagem.

Equipamento:	Spray Dryer
Modelo:	MSD 0.5
Potência:	3000 W
Consumo máximo de ar comprimido:	1 pcm
Vazão de ar de secagem (soprador):	0,30 m <sup>3</sup> /min
Temperatura máxima de operação:	120°C de saída e 200°C de entrada
Vazão máxima da bomba peristáltica:	0,50 l/h
Capacidade nominal de secagem:	0,50 l/h

Para a secagem foi escolhido o bico de atomização de 1 mm de diâmetro conforme orientado em trabalhos já realizados neste tipo de equipamento. (RE, 1998; ALAMILLA, 2005; ROSENBERG et al., 1990)



Figura 8. Spray Dryer, modelo MSD 0.5 da empresa Labmaq do Brasil Ltda

(Fonte: imagem cedida pelo fabricante)

#### 4.3 Combinação dos materiais para produção das cápsulas, formulação e caracterização da emulsão:

Foram escolhidas 3 misturas entre o material de interesse (Geraniol) e os materiais de parede, sendo apenas o óleo essencial a matéria prima de concentração constante dentro das emulsões que foram secadas. Cada mistura teve a massa final de 200 g, conforme indicado na tabela 3.

Tabela 3. Concentrações (em % m/m) e respectivas massas (em kg) de cada mistura (A1, A2, A3).

Amostra	Maltodextrina	Goma Arábica	Óleo de Geraniol	Água	Total
A1	30	0	10	60	100
A2	0	30	10	60	100
A3	15	15	10	60	100
Massa final de cada amostra(kg)			200 g		

Cada amostra foi lentamente misturada dentro de um béquer de 200 ml e em seguida emulsificadas por ultra turrax (emulsificador marca IKA T-18 ultra turrax – velocidade máxima de 25.000 rpm, de 1 ml até 1500 ml) a uma rotação de 17.000 rpm durante 5 minutos.



#### 4.3.1 Ensaios de caracterização da emulsão:

- *Diâmetro médio das partículas/gota, polidispersão e o potencial zeta:* são medidos através da técnica de espalhamento dinâmico de luz (forma utilizada neste trabalho) e microeletroforese. Na determinação do diâmetro médio, a técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS) mede num ângulo fixo durante um período de tempo um feixe de luz disperso pelo movimento Browniano das partículas. Com isso se obtém o coeficiente de difusão das partículas que, pela equação de Stokes-Einstein (Eq.1) está relacionado com o diâmetro hidrodinâmico das mesmas (LEVINE, 2002). Quanto maior a partícula, mais lento será o movimento browniano, enquanto que as partículas menores terão movimento mais rápido. Os fatores como temperatura, viscosidade, pH necessitam ser estáveis para não ocorrer erros de interpretação (GUTERRES et al., 2010).

$$dH = kT / 3\pi \eta D \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

dH= Diâmetro hidrodinâmico

k = Constante de Boltzmann

T = Temperatura

$\eta$  = Viscosidade

D = Coeficiente de difusão

Já o potencial zeta, definido como o potencial elétrico do plano hidrodinâmico de cisalhamento é obtido através de medidas de mobilidade eletroforética de acordo com a equação 2. As grandes forças repulsivas tendem a impedir a agregação em função de colisões ocasionais entre nanopartículas próximas, logo as partículas devem apresentar valor de potencial zeta consideravelmente alto para garantir a estabilidade físico-química do sistema coloidal (SCHAFFAZICK et al., 2003).

$$UE = \frac{2 \varepsilon z f(Ka)}{3\eta} \quad \text{Equação 2}$$

UE = Mobilidade eletroforética

$\varepsilon$  = Constante dielétrica

z = Potencial Zeta

f(Ka) = Função de Henry

$\eta$  = Viscosidade

Ambas as análises utilizaram o equipamento Zetasizer Nano séries Nano-Zs 90 (Malvern Instruments) e foram determinados o diâmetro médio e a polidispersão das partículas em suspensão por meio de espalhamento de luz dinâmico a um ângulo fixo de 90° e temperatura de 25°C. Foram efetuadas três leituras para cada amostra, na condição de diluição 1:100. Utilizando-se o mesmo equipamento e as mesmas condições amostrais, o potencial zeta foi determinado através da mobilidade eletroforética, com leituras realizadas em triplicata nos tempos 0, 10, 20 e 30 minutos. Em ambas as análises os resultados foram dados pela média gerada a partir das três leituras analíticas (GRILLO *et al.*, 2014). O objetivo desta análise foi verificar a estabilidade da emulsão ao longo de 30 minutos, período este estimado para sua transferência do béquer até a câmara de secagem pela bomba peristáltica do Spray Dryer.

Em seguida o restante da emulsão acondicionada no béquer ( $\pm 195$  g) foi transferido por bomba peristáltica do Spray Dryer para a câmara de secagem. Concomitantemente com a secagem a amostra mantida na câmara de análise do Zetasizer foi analisada a cada 10 minutos de intervalo, para que os resultados obtidos ao longo do tempo pudessem ser associados com o rendimento e a eficiência da secagem e o tamanho e quantidade de partículas obtidos durante o experimento.

#### **4.4 Sobre a secagem por Spray Dryer, obtenção das amostras de cápsulas e seus respectivos ensaios de caracterização.**

Para que a secagem fosse realizada o Spray Dryer foi regulado e padronizado para as 3 amostras nas condições descritas na tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros de ajuste do Spray Dryer.

Temperatura entrada de ar	95°C ± 5°C
Temperatura saída de ar	60 °C ± 5°C
Pressão ar comprimido	Regulado entre 4 a 6 bar por controlador de pressão
Vazão de entrada do ar comprimido	40 litros/minuto
Vazão do soprador	3,9 m³/minuto
Vazão do líquido	0,5 litros/hora

Os parâmetros de regulação do equipamento foram seguidos conforme o manual do fabricante Labmaq Ltda. para secagem de emulsões com óleo essencial. A temperatura de entrada do ar foi mantida abaixo de 100°C (< Temperatura de ebulição da água) para evitar perda excessiva de massa do Geraniol (possui temperatura de fulgor = 108°C). Desta maneira assumiria que o teor de água da cápsula pudesse variar significativamente entre as amostras (variação > 5%).

O material seco foi retirado do coletor do ciclone principal localizado no final do curso do Spray Dryer e abrigados em condição hermética em frasco de polietileno com barreira de poliamida para evitar interação com a umidade disponível no ar. Todo o expurgo localizado na parede do ciclone foi desprezado por normalmente formar grânulos muito irregulares quanto a forma e grandes quanto ao tamanho (> de 800 micra).

#### 4.4.1 – Ensaios de caracterização das cápsulas de cada amostra:

- *Rendimento de encapsulação*: relação entre a massa utilizada para a formulação da cápsula + o material de interesse. Para isso assume-se a seguinte equação:

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{MME}{MMP + MGE} \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

Sendo:

MME – massa em g do material encapsulado obtido na secagem

MMP – massa em g do material de parede adicionado na emulsão

MGE – massa em g do Geraniol adicionado na emulsão

A massa de água presente na emulsão foi desprezada por ser volatilizada no processo de secagem. As amostras também foram analisadas quanto ao teor de água por termogravimetria, ou seja, uma amostra de 2 g de cada ensaio foi depositada e mantida em uma balança com luz halógena para dessecação calibrada, marca Mettler Toledo, modelo HE53 230 V, resolução de 0,01%, faixa de trabalho de 50° a 160°C. A análise foi realizada com cada amostra ajustando a temperatura do equipamento em 80°C por 120 minutos. O teor de água é dado em % sendo resultado da diferença de massa da amostra entre o seu  $t_0$  (tempo inicial) e o  $t_f$  (após 120 minutos de análise) e o resultado obtido foi deduzido da massa das cápsulas para o cálculo de rendimento.

- *Morfologia da cápsula por microscopia em MEV*: tamanho, forma, tipo de cápsula/matriz (nano, micro ou macro; esfera ou capsula, nível de regularidade de superfície).

Nesta análise foi recolhida uma alíquota de cada amostra para o recobrimento metálico. Nesta etapa foi utilizado o equipamento Sputter Coater POLARON, Modelo: SC7620, Marca: VG Microtech (Uckfield, Inglaterra). O cálculo para estimativa da espessura (Angstrom - Å) em da camada de ouro Au) foi:

$$\text{Espessura} = K \cdot i \cdot V \cdot t \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

$K=0,17 \text{ A}^\circ/\text{mA.Volt.s}$

$i=3 \text{ mA}$ ;

$V=1 \text{ Volt}$

$t=180 \text{ s.}$

Portanto: Espessura = 91,8 Å.

Para obtenção das micrografias e/ou microanálise elementar: Equipamento: Microscópio Eletrônico de Varredura com Detector de Energia Dispersiva de raios X, Modelo MEV: Leo 440i, Modelo EDS: 6070, Marca MEV/EDS: LEO - Electron Microscopy/Oxford Cambridge, Inglaterra)

Para as amostras utilizou-se tensão de aceleração igual a 10 kV e corrente do feixe igual a 100 pA para obtenção das micrografias.

- *Análise das amostras quanto ao tamanho e distribuição das cápsulas/partícula:* Este equipamento realiza análises da distribuição do tamanho de partículas através do princípio de difração a laser. É um método volumétrico e os cálculos para determinação do tamanho de partículas são baseados no modelo matemático de Mie. O modelo de Mie considera que as partículas são esféricas e que não são opacas, desta forma leva em conta a difração e difusão da luz na partícula e no meio.

Tabela 5. Especificações do analisador de partícula e condições de análise:

Marca e modelo	Analizador de partículas por difração Mastersize S, marca Malvern, modelo S-MAM 5005
Modulo de análise	Dry powder Feeder
Faixa de análise	0,5 a 900 micrometros
Preparação da amostra	Via seca (dispersa por ar)
Taxa de alimentação	3,0 g (50%)
Pressão de bombeamento	2,0 Bar
Temperatura do laboratório	22°C ( $\pm 2$ )

Os resultados serão expressos em relação percentual da distribuição dos tamanhos (expressos em micron -  $\mu\text{m}$ ) em relação ao volume da amostra.

- *Determinação do teor de Geraniol:*

- Análise quantitativa de óleo fora da cápsula:* análise em cromatografia gasosa extraíndo o óleo essencial localizado fora da cápsula através da extração por hexano (solvente não miscível com o material de parede, mas miscível com o óleo essencial).
- Análise quantitativa do óleo dentro da cápsula:* a cápsula foi dissolvida em água. Após esta etapa formou-se uma solução bifásica (a/o). O óleo foi extraído nesta etapa através da adição de 20 g de hexano em uma solução de 20 ml. O material foi separado em funil. A parte de hexano retirada foi quantificada por massa e a amostra foi injetada em CG para determinar a quantidade de óleo essencial presente no interior da cápsula.

Condições de ajuste do Cromatógrafo Gasoso: as informações podem ser verificadas na tabela 6.

Tabela 6. Informações sobre o Cromatógrafo gasoso e condições analíticas para identificação do Geraniol.

Coluna:	Agilent 19091Z-211: 325°C – 15m x 320µm x 1µm
Pressão:	5 psi
Taxa de divisão:	10:1
Injetor:	260°C
Forno da coluna	80°C – durante 5 minutos 120°C – durante 10 minutos (2,5°C/min)
Tempo de corrida:	31 minutos

- Quanto à eficiência de encapsulamento (EE):* nesta etapa calcula-se a quantidade de óleo encapsulado em relação ao total adicionado na emulsão, desprezando o óleo presente na superfície das esferas. É calculada através da equação:

$$EE\% = \frac{TOE}{TO} \times 100$$

*Equação 5*

Sendo:

TOE - a quantidade de óleo total encapsulado em g

TO – Quantidade de óleo adicionado na emulsão em g

- d) *Análise de estabilidade/liberação do óleo:* cada amostra de cápsula foi submetida a câmara de estabilidade qualificada a uma condição estável de 30°C a 65% de umidade. Os três diferentes materiais encapsulados foram dispostos em placas de petri, dispersadas de maneira que não houvesse aglomeração e consecutivamente para que as suas exposições às condições ambientais citadas ocorressem de maneira homogênea. O material permaneceu na câmara durante 15 dias e nos dias 1, 7 e 15 foram encaminhados para análise de teor de H<sub>2</sub>O (%) por gravimetria em estufa (100°C, por 24 h) e morfologia por MEV. A aparência (análise por aspecto visual) também foi realizada para a verificação de possíveis grumos.

Todos os resultados obtidos foram discutidos com base em trabalhos anteriores encontrados na literatura que tratam dos mesmos temas.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Caracterização da emulsão:

A preparação da emulsão iniciou-se com a amostra A1 que utilizou unicamente da maltodextrina como material de parede. Após os componentes de fórmula serem emulsificados por Turrax, pouco instante depois foi identificado visualmente que a interação entre os 3 componentes (Geraniol + água + maltodextrina) apresentava-se desequilibrada, ou seja, bifásica, já que a fração de óleo mantinha-se laminarmente na superfície não ficando distribuído no excipiente logo após a homogeneização. Apenas para efeito de teste a concentração de maltodextrina foi aumentada para 40% (10% a mais que a 1ª amostra definida para A1) na tentativa de melhorar a interação – o resultado manteve-se desequilibrado, ou seja bifásica. Este resultado já foi observado por REINECCIUS (1991) que descreveu a maltodextrina como um fraco emulsificador, principalmente em interações com óleos por oferecer uma baixa retenção do material de interesse, fornecendo ao final um filme instável. A amostra A1 apresentou floculação da fase oleosa certamente pela quebra da emulsão, provocada pela coalescência entre os glóbulos de óleo. Uma alternativa para estabilizar a emulsão com apenas maltodextrina seria a adição de algum tensoativo para quebrar a tensão superficial da água e envolver o glóbulo de óleo, balanceando ao final a interação entre as fases água/óleo. Devido a estes resultados a amostra A1 não foi considerada viável neste estudo. As amostras A2 e A3 se apresentaram estáveis por análise visual e por este motivo foram encaminhadas para as próximas etapas conforme descrito na metodologia deste trabalho. Os resultados apresentados são, então, das amostras A2 e A3

#### 5.1.1 – Resultados para tamanho de partícula na emulsão, índice de polidispersão e potencial zeta:

Na análise de tamanho de gota das amostras A2 e A3 foi possível identificar uma evidente diferença. Na amostra A2 (Goma Arábica) existem as formações de diferentes grupos de tamanho nas 3 análises realizadas, conforme a figura 9. Seu valor de polidispersividade médio foi igual a 0,44 (desvio padrão de  $\pm 0,07$ ) indicando falta de uniformidade, ou grupos heterogêneos, quando comparados ao valor de



referência descrito por MORAES (2009), sendo  $\leq 0,2$ , sugerindo estabilidade na distribuição do diâmetro de gota. Apesar do valor analisado ser superior ao indicado já foi observado por MELO *et al.* (2011) que o mesmo pode variar significativamente conforme o óleo utilizado no sistema, assim como a ausência de um tensoativo também pode aumentar a heterogeneidade da distribuição. O valor médio de tamanho de partícula apresentado por A2 foi de 521 nm considerando que 89% das partículas apresentaram diâmetro 715 nm (desvio padrão  $\pm 461$  nm).

#### Distribuição do tamanho de partícula pela intensidade – Amostra A2

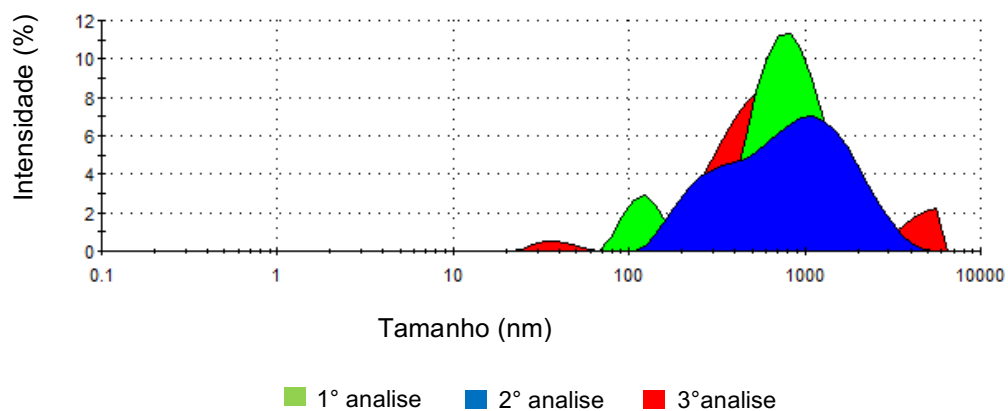


Figura 9. Distribuição de tamanho de gota da emulsão da amostra A2 realizada em triplicata.

#### Distribuição do tamanho de partícula pela intensidade – Amostra A3

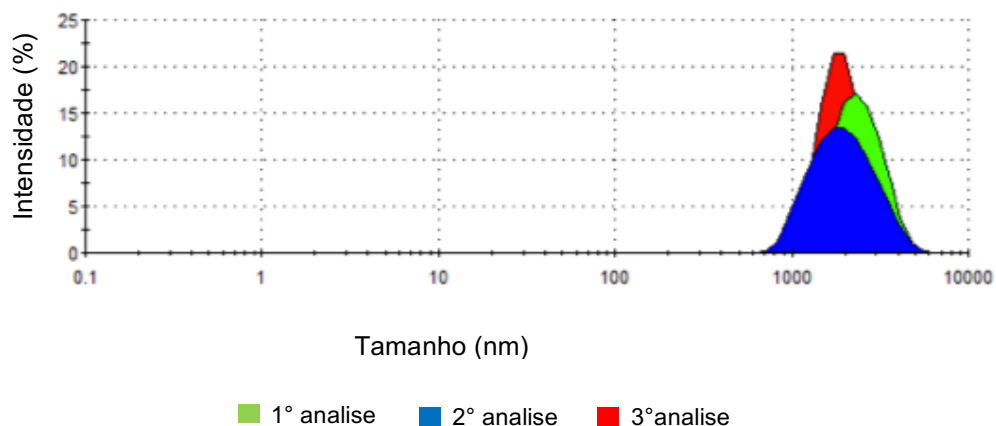


Figura 10. Distribuição de tamanho de gota da emulsão da amostra A3 realizada em triplicata.

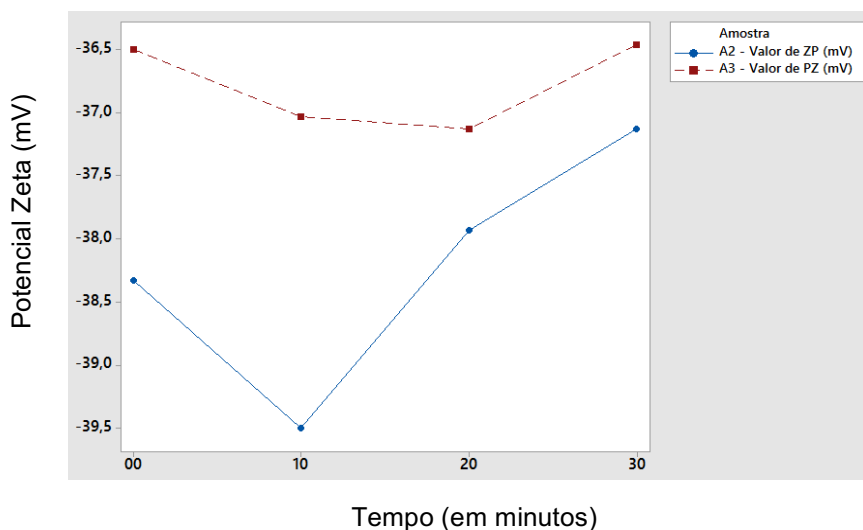
A Goma Arábica é considerada um bom emulsificador e apresenta normalmente diâmetro de tamanho de gota maior que 1 micron (GARTI,1993). Os resultados apresentados na amostra A2 poderiam supostamente melhorar se a concentração de Goma Arábica fosse maior que 30% (m/m), já que ela tende a estabilizar o diâmetro da gota em concentrações maiores que 20% (m/m) (XIAOLIN *et al*; 2016). Devido a sua estrutura ramificada ela pode ser dispersa em água em concentrações de até 50% (m/m) na formação de emulsões estáveis (THEVENET, 1995).

Já a amostra A3 (figura 10) apresentou índice de polidispersividade médio de 0,18 (desvio padrão de  $\pm 0,004$ ) o que demonstra maior homogeneidade comparada a amostra A2, estando dentro do parâmetro ótimo com maior estabilidade de tamanho de partícula. O tamanho de gota apresentou apenas uma população com 1740 nm à 100% da intensidade. Apesar dos melhores resultados comparados aos da amostra A2, também pode-se melhorar o desempenho da amostra A3 se a concentração de material de parede na emulsão for maior que 30% (m/m).

Também é importante considerar a relação direta entre o aumento do diâmetro da gota da emulsão e a umidade final do material obtido na secagem. No trabalho realizado por SOOTTITANTAWAT *et al.* (2003) foi observado que a medida que o diâmetro da gota aumenta na emulsão variando a combinação de Goma Arábica e Maltodextrina, também se aumenta o teor de H<sub>2</sub>O nas cápsulas após secagem.

Já na análise de Potencial Zeta as amostras foram preparadas sem nenhuma dificuldade ou observações anormais quando a amostra de emulsão foi diluída em água deionizada na proporção 1:100. Na figura 11 pode-se verificar a variação das médias do Potencial Zeta ao longo de 30 minutos.

### Variação do Potencial Zeta ao longo do tempo (A2 e A3)



Na figura 11. Potencial Zeta para amostras A2 e A3.

A Goma Arábica e a Maltodextrina são carregadas negativamente numa ampla faixa de pH e por este motivo os resultados do Potencial Zeta apresentaram-se negativos. Estes valores tendem a manter-se ainda mais eletronegativos quando o pH é menos ácido ( $\text{pH} > 4$ ) (Ducel *et al*, 2004). No trabalho realizado por XIAOLIN *et al* (2016) descreve valores entre -30 a -40 mV para potencial Zeta quando utilizado a Goma Arábica como material emulsificante.

#### 5.1.2 – Resultados para rendimento de encapsulação, morfologia das cápsulas e eficiência de encapsulação:

- *Rendimentos obtidos:*

Conforme indicado na tabela 7, os resultados para ambas as amostras apresentaram bons rendimentos de encapsulação (média de 73%) quando levado em consideração apenas a massa de interesse (material de parede + Geraniol). A água neste cálculo foi desprezada por não ser de interesse no produto final e por contribuir para a degradação da cápsula, já que ambos os materiais de parede são hidrossolúveis.

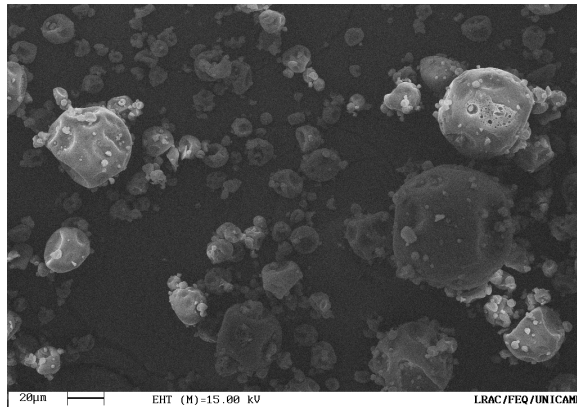
Tabela 07. Descrição dos valores de rendimento de encapsulação obtidos para as amostras A2 e A3.

Amostra	Massa Total (sem água)	Massa final seca (g)	Rendimento (%)	Umidade (teor de H <sub>2</sub> O em %)	Rendimento seco em g (sem água)	Rendimento seco em % (sem água)
A2	78	62,3	80	11,2	55,3	71
A3		61,4	79	4,9	58,4	75

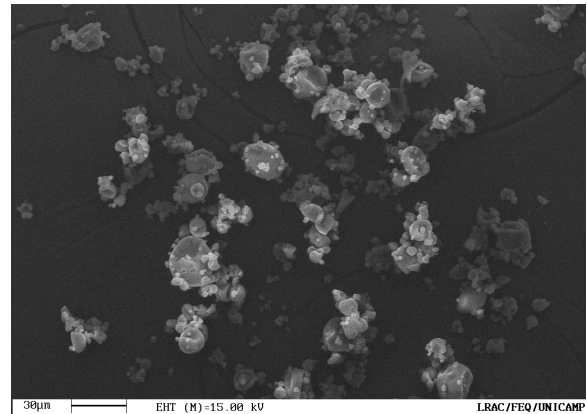
Outros trabalhos apontaram rendimento de encapsulamento utilizando a Goma Arábica e a Maltodextrina com valores médios acima de 60% (MASTERS, 1985; RAMOS, 2006; MARQUES *et al.*, 2014).

Um importante fator que deve ser considerado neste rendimento é a temperatura do ar de entrada do Spray Dryer. O mesmo foi ajustado para 95°C ( $\pm 5^\circ\text{C}$ ) na tentativa de preservar o óleo essencial no momento da secagem, já que o ponto de fulgor do Geraniol é de  $\pm 108^\circ\text{C}$ . Normalmente os trabalhos de encapsulação em Spray Drying citam temperaturas de secagem maiores que 150°C por terem uma relação ótima entre o diâmetro de gota da emulsão ( $< 2\ \mu\text{m}$ ) e a cinética de troca de calor no funil de secagem no momento da encapsulação, já que a temperatura do recheio não ultrapassa aos 100°C à um tempo de exposição médio entre 2 a 5 segundos dentro da câmara (RE, 1998; BANG *et al.*, 1990; BERTOLINI, 1999; ROSENBERG *et al.*, 1990). Por este motivo pode-se hipoteticamente justificar os valores de rendimentos obtidos em ambas amostras estarem abaixo de um resultado ótimo, ou seja, maior que 90%. É conveniente realizar em futuros estudos o mesmo ensaio com temperaturas mais altas verificando ao final a eficiência de encapsulação através da quantificação de óleo dentro da cápsula.

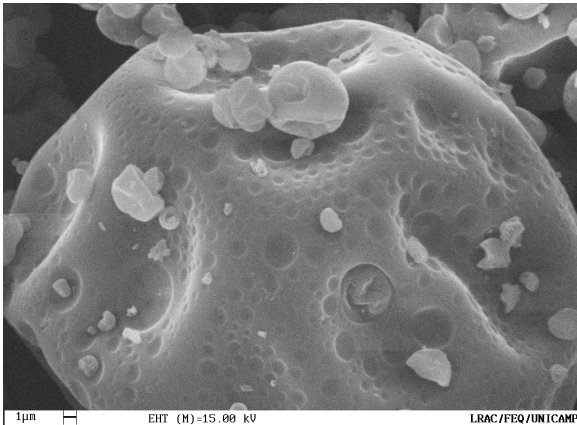
- *Morfologia das cápsulas nas amostras A2 e A3:*



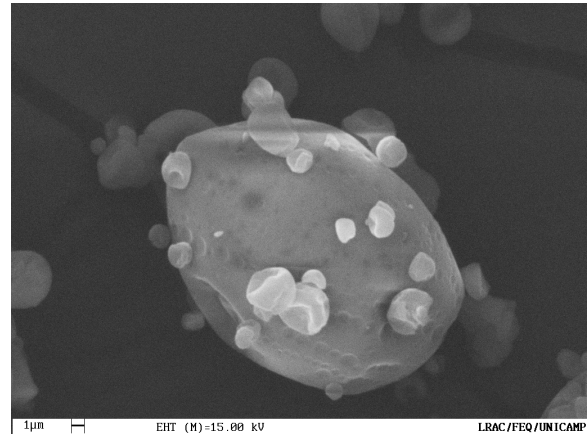
a) A2 – 20  $\mu\text{m}$  (T1)



c) A3 – 30  $\mu\text{m}$  (T1)



b) A2 – 1  $\mu\text{m}$  (T1)



d) A3 – 1  $\mu\text{m}$  (T1)

Figura 12. Micrografias “a”, “b” (amostra A2) e “c” e “d” (amostra A3) em MEV, em escalas de 20  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ , 30  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ , respectivamente no tempo T1 (1 dia após o processo de encapsulação).

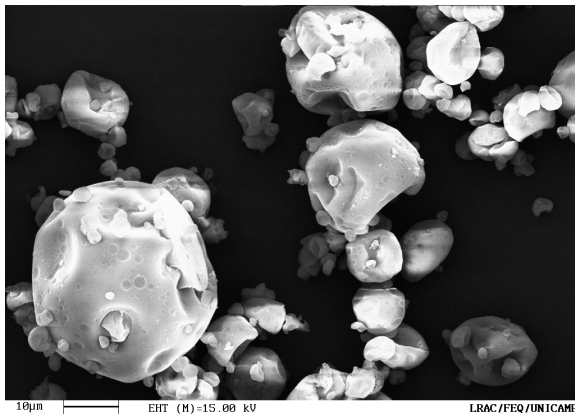
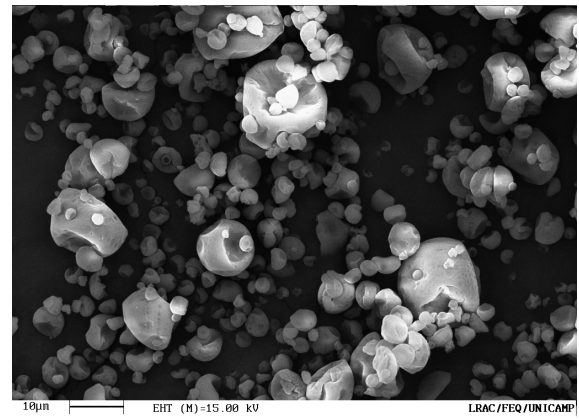
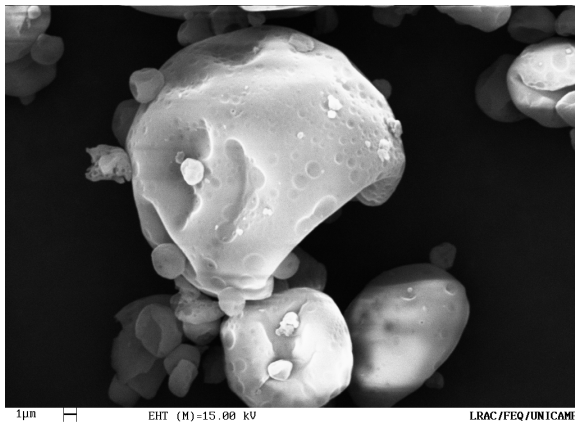
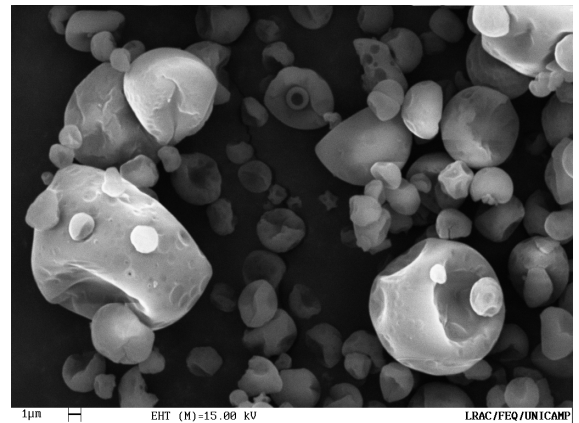
e) A2 – 10  $\mu\text{m}$  (T7)f) A3 – 10  $\mu\text{m}$  (T7)g) A2 – 1  $\mu\text{m}$  (T7)h) A3 – 10  $\mu\text{m}$  (T7)

Figura 13. Micrografias “e”, “f” (amostra A2) e “g” e “h” (amostra A3) em MEV, em escalas de 20  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ , 30  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ , respectivamente no tempo T1 (1 dia após o processo de encapsulação).

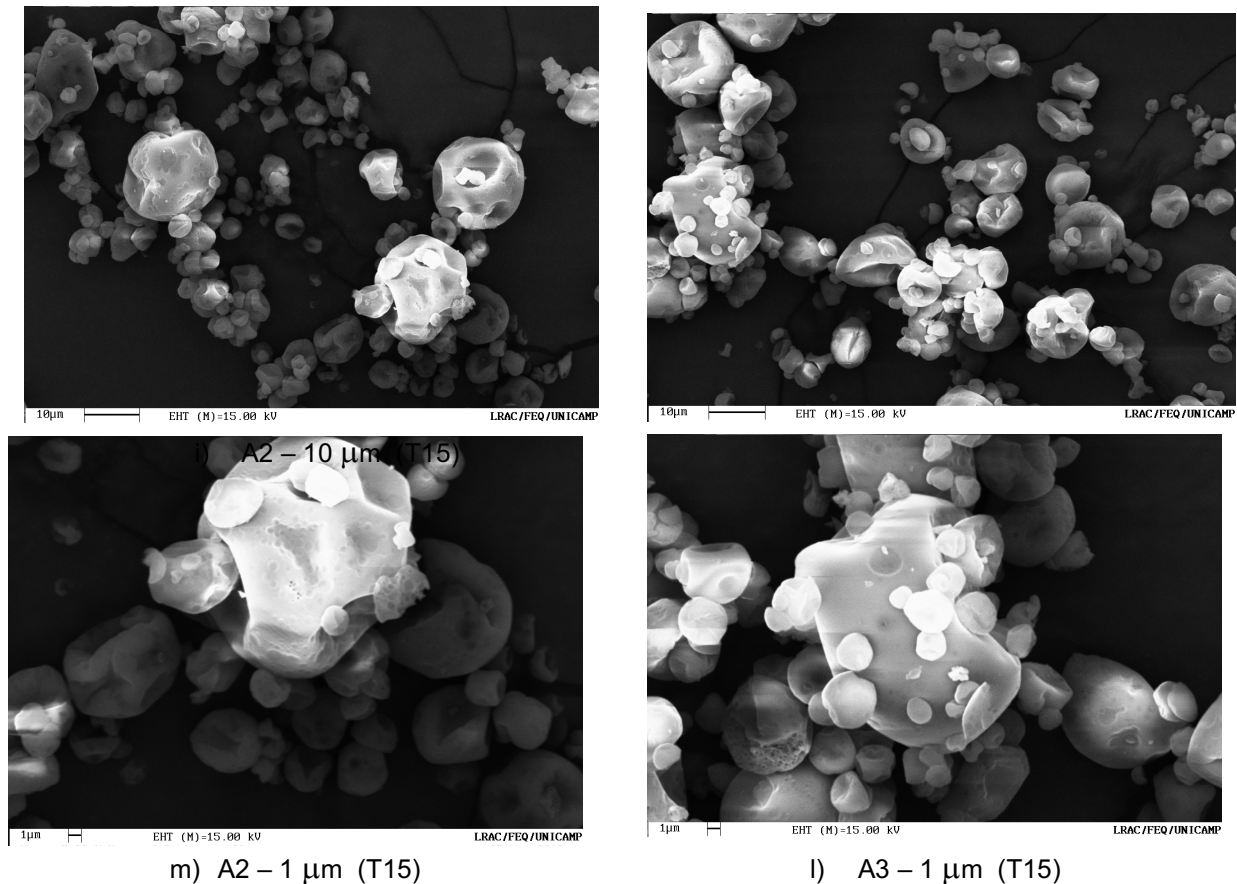


Figura 14. Micrografias “i”, “j” (amostra A2) e “l” e “m” (amostra A3) em MEV, em escalas de 20 µm e 1 µm, 30 µm e 1 µm, respectivamente no tempo T1 (1 dia após o processo de encapsulação).

Nas micrografias obtidas por MEV ambas as amostras apresentaram formas esféricas o que era esperado quando se utiliza a técnica de Spray Drying para secagem. As amostras A2 (Goma Arábica) e A3 (Goma Arábica + Maltodextrina) apresentaram aparentemente superfícies irregulares e com presença de depressões, o que está relacionado com o processo de contração da cápsula no momento da secagem e resfriamento (THIES, 2001), assim como pela possibilidade de desenvolvimento interno de vacúolos gerando maior nível de rugosidade/dobras (ASCHERI *et al.*, 2003).

No trabalho realizado por TONON *et al.* (2009) foi observado uma relação direta da regularidade da superfície da cápsula com a temperatura aplicada no momento da secagem: neste experimento que utilizou Maltodextrina como material de parede, à medida que se aumentava a temperatura (ensaios com 140°C, 170°C e

202°C) do ar de secagem no Spray Dryer obtinha-se cápsulas com superfícies mais lisas. Sendo assim é possível justificar as depressões e rugosidade observadas na amostra A2 como razão da temperatura aplicada na secagem ( $95^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ ).

Também é atribuída a morfologia da superfície das cápsulas aos materiais de parede utilizados no processo pelas suas diferenças de taxa de secagem ( $>$  temperaturas  $>$  taxa de secagem), plasticidade, temperatura de fusão e transição vítrea, etc., contudo não foram identificadas diferenças morfológicas significativas entre as amostras, mesmo sabendo que a composição de parede de A2 é diferente de A3. Vários trabalhos já descreveram relação da temperatura com a morfologia da cápsula (ALAMILLA *et al.*, 2005; NIJDAM, *et al.*, 2006). Outro ponto a ser considerado é que as emulsões que utilizam a Maltodextrina apresentam um valor de viscosidade menor comparada as com Goma Arábica o que à favorece estabilizando o seu fluxo e escoamento, durante sua transferência do béquer para a câmara do Spray Dryer, melhorando consecutivamente a performance da secagem.

Em A2 e A3 não foram identificadas cápsulas com ruptura, impossibilitando desta maneira a visualização da morfologia do recheio. Mesmo assim o tipo de cápsula geralmente produzida por Spray Drying é do tipo matricial ou microesférico tendo principais mecanismos de liberação do núcleo a ação de solventes ou a difusão (RE, 1998).

Analisando as amostras A2 e A3 ao longo dos tempos T1, T7 e T15 foi possível identificar que ambas tiveram redução muito discreta do volume interno das cápsulas, sendo um pouco mais perceptível nas de maiores tamanhos ( $>$  de  $10\text{ }\mu\text{m}$ ), mantendo aparentemente o nível de rugosidade/dobras. Isso pode ser explicado pela substituição do Geraniol que ocupava o volume interno e foi transportado para o ambiente provavelmente por difusão, por massa de água à medida que as cápsulas aumentava de teor de  $\text{H}_2\text{O}$ , já que as amostras foram expostas as condições controladas e constantes de temperatura e umidade da câmara de estabilidade ( $30^{\circ}\text{C}$  / 65% UR) ao longo dos 15 dias de estudo.

- *Análise de tamanho e distribuição de partículas/cápsulas de A2 e A3:*

Avaliando os resultados indicados na tabela 8 para as duas amostras podemos classificar como micro em relação aos tamanhos observados, já que variam entre 5 a 83 micra. Estes resultados já são esperados para encapsulação por Spray



Dryer utilizando a Goma Arábica e a Maltodextrina como materiais de parede (BARKER, 2003).

Tabela 08. Diâmetros das partículas/cápsulas das amostra A2 e A3 obtidas por difração à laser.

Amostra	D(v,0.1) / DP	D(v,0.5) / DP	D(v,0.9) / DP	D[4,3] / DP
A2 (GA)	5,67 ( $\pm 0,02 \mu\text{m}$ )	23,43 ( $\pm 0,15 \mu\text{m}$ )	88,34 ( $\pm 0,54 \mu\text{m}$ )	36,49 ( $\pm 0,20 \mu\text{m}$ )
A3 (GA+MA)	4,56 ( $\pm 0,02 \mu\text{m}$ )	13,19 ( $\pm 0,09 \mu\text{m}$ )	47,91 ( $\pm 0,81 \mu\text{m}$ )	20,56 ( $\pm 0,28 \mu\text{m}$ )

D(v,0.1): 10% da amostra está abaixo do referido tamanho de partícula

D(v,0.5): 50% da amostra está abaixo do referido tamanho de partícula

D(v,0.9): 90% da amostra está abaixo do referido tamanho de partícula

D[4,3]: diâmetro médio relacionado ao volume

DP: Desvio Padrão

Considerando o perfil de distribuição do diâmetro das amostras demonstradas nas figuras 15 e 16, a A2 apresentou maior largura em relação aos tamanhos identificados quando comparado a A3, mesmo considerando que o tamanho de gota média da emulsão de A3 (1.740 nm) era maior que os valores apresentados por A2 (521 nm). Este fato está relacionado diretamente com os índices de polidispersão nas respectivas emulsões verificadas antes da secagem. Este parâmetro é capaz de prever estes tipos de variações já que o índice de polidispersão apresentado pela amostra A2 (= 0,44 desvio padrão de  $\pm 0,07$ ) caracterizou heterogeneidade na distribuição dos tamanhos de gota na emulsão. Já a amostra A3 manteve menor largura na distribuição do tamanho de partícula/cápsulas em consequência do seu baixo índice de polidispersividade (0,18 com desvio padrão de  $\pm 0,004$ ).

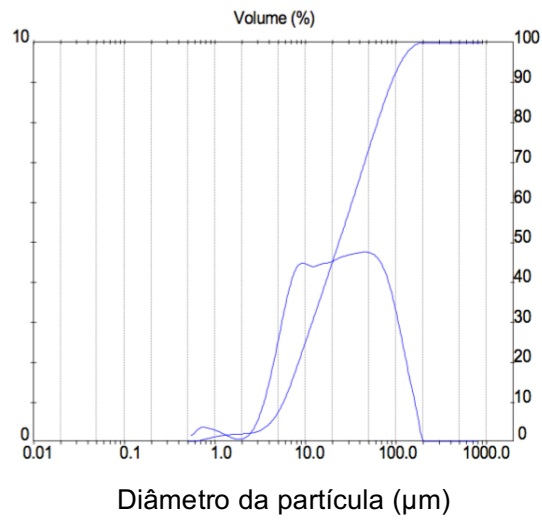


Figura 15. Distribuição dos tamanhos de partículas ( $\mu\text{m}$ ) da amostra A2 (Goma Arábica + Geraniol)

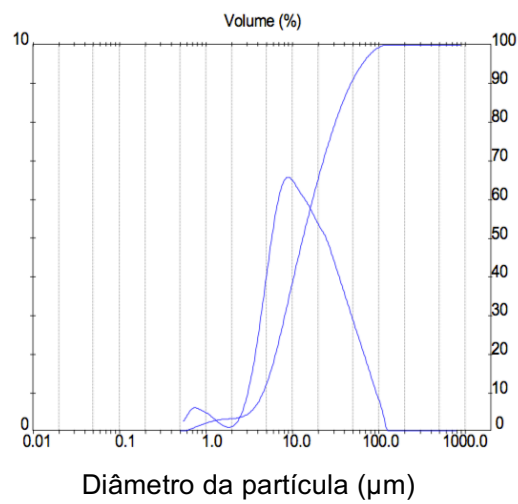


Figura 16. Distribuição dos tamanhos de partículas ( $\mu\text{m}$ ) da amostra A2 (Goma Arábica + Maltodextrina + Geraniol)

- *Determinação do teor de Geraniol dentro e fora da cápsula, estabilidade da concentração de Geraniol e eficiência de encapsulação:*

As amostras A2 e A3 foram analisadas em CG e apresentaram o seguinte perfil cromatográfico:

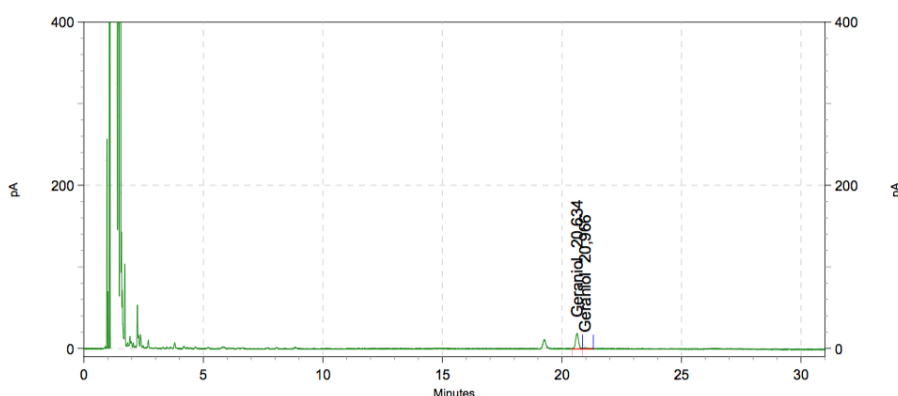


Figura 17. Perfil cromatográfico do Geraniol nos tempos (minutos) de retenção 20,6 e 20,9.

Os resultados de teor de Geraniol na superfície e no interior da cápsula nas amostras A2 e A3 podem ser verificados nas figuras 19 e 20:

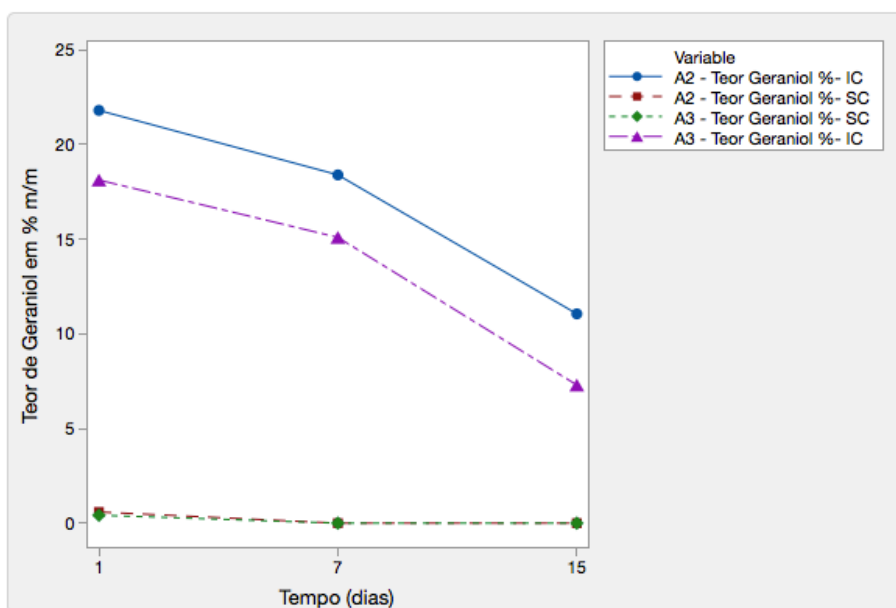


Figura 18. Teor de Geraniol ao longo de 15 dias nas amostras A2 e A3, tanto no interior da cápsula (IC) como na superfície (SC).

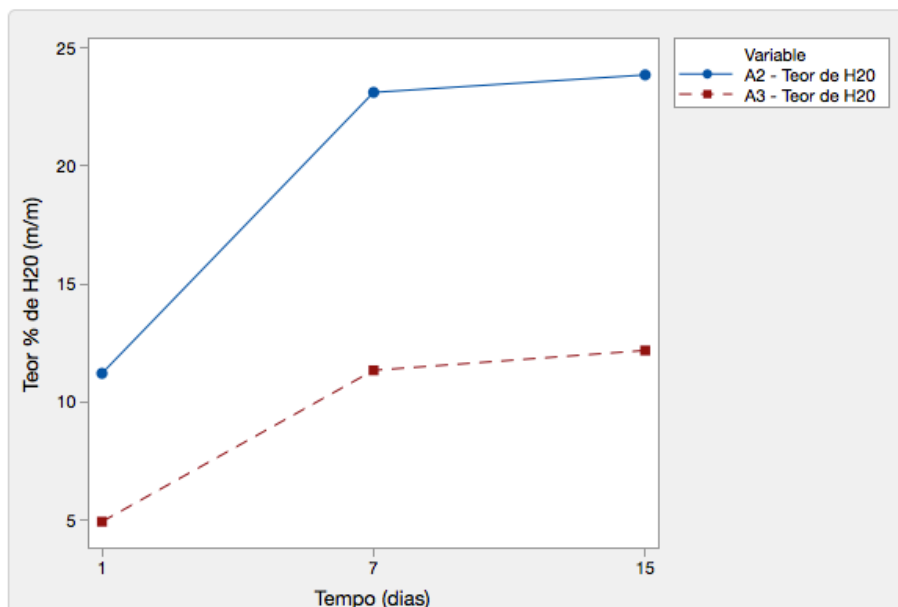


Figura 19. Comportamento da umidade nas cápsulas ao longo de 15 dias nas amostras A2 e A3

De acordo com a figura 18 os resultados do teor total de Geraniol em ambas amostras de cápsulas (A2 e A3) tiveram decaimento acima de 50% (51% e 61%, respectivamente) durante o tempo avaliado (15 dias), sendo mais discreta nos primeiros 7 dias. Após a primeira semana na câmara climática houve um aumento significativo do teor de H<sub>2</sub>O (% m/m) em ambas as amostras de cápsulas iniciando em 4,9% e 11,2% para 12,2% e 23,8% respectivamente para as amostras A3 e A2. Na segunda semana não houve aumento significativo da umidade nas amostras, já que as mesmas certamente atingiram o nível de saturação dentro das condições de exposição na câmara climática.

O aumento da umidade está relacionado a exposição das amostras à um ambiente com umidade relativa (UR) estável em 65%. O objetivo de se manter as amostras sob esta condição era de simular a umidade relativa média do Brasil, conforme o guia da ANVISA (2004). Como já citado, o mecanismo de liberação do recheio das amostras é a umidade relativa presente no ar atmosférico e as características de higroscopicidade de ambos materiais de parede (maior na Goma Arábica e menor na Maltodextrina) corroboram com os resultados obtidos (CAI *et al.*, 2000).

O decaimento do teor de Geraniol descrito na figura 18, em ambas amostras podem ser explicadas, hipoteticamente, pela ação de 2 mecanismos:

- 1) Difusão do recheio através da parede da cápsula. Esta hipótese apoia-se na

relação inversa entre o aumento do teor de água nas amostras com a redução do teor do Geraniol nas mesmas. Esta relação pode ser melhor identificada na tabela 09 aplicando-se o teste de Pearson para identificar a força de correlação linear entre as duas variáveis: aumento de teor de água e redução do teor de Geraniol. O teste de correlação de Person é dado pela equação 6:

$$\rho = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} = \frac{\text{cov}(X, Y)}{\sqrt{\text{var}(X) \cdot \text{var}(Y)}} \quad \text{Equação 6}$$

Onde  $x_1, x_2, \dots, x_n$  e  $y_1, y_2, \dots, y_n$  são os valores medidos de ambas as variáveis.

É considerado as seguintes referencias para os resultados calculados obtidos:

- >0,9 – correlação muito forte
- 0,7 a 0,9 – correlação forte
- 0,5 a 0,7 – correlação moderada
- 0,3 a 0,5 – correlação fraca
- 0 a 0,3 – correlação desprezível

Tabela 09. Análise de correlação linear pelo teste de Pearson para verificar relação entre as variáveis Teor de Geraniol e Teor de H<sub>2</sub>O.

	Amostra A2			Amostra A3		
Tempos (dias)	Teor % total de Geraniol (SC+IC)	Teor de H2O (%)	Coeficiente de Pearson	Teor % total de Geraniol (SC+IC)	Teor de H2O (%)	Coeficiente de Pearson
T1	22,4	11,2	-0,80	18,5	4,94	-0,91
T7	18,4	23,1		15,1	11,3	
T15	11,06	23,9		7,3	12,2	

Os valores matemáticos obtidos na relação entre as duas variáveis independentes mostram correlação linear, já que estão compreendidos entre 1 e -1. O valor negativo apresentado aponta uma relação inversa entre as variáveis, ou seja, a direção da reta em projeções gráficas. Quando mais próximo dos valores 1 e -1 (relação perfeita) maior é a intensidade da relação. Os resultados apresentados por A2 e A3 demostram uma forte correlação.

- 2) Pelo possivelmente aumento da porosidade das cápsulas e maior exposição do recheio à oxidação. Neste caso teríamos o Geraniol presente no interior e na superfície das cápsulas de ambas amostras (A2 e A3) sofrendo oxirredução, passando de Geraniol ( $C_{10}H_{18}O$ ) para Geranial ( $1^{\circ}$  forma reduzida  $C_{10}H_{16}O$ ) e consecutivamente Ácido Geranióico ( $2^{\circ}$  forma reduzida  $C_{10}H_{16}O_2$ ). Como as formas reduzidas do Geraniol não foram analisadas neste trabalho as mesmas não puderam ser quantificadas.

Neste trabalho devemos considerar, ao menos inicialmente, que os dois mecanismos citados acima tiveram responsabilidade pela redução do teor de Geraniol nos 15 dias estudados em ambas amostras (A2 e A3). Sendo assim, supõe-se que na medida que o teor de água nas cápsulas aumenta as suas respectivas topografias de superfícies possivelmente modificam, aumentando o tamanho dos poros, facilitando desta maneira a passagem do Geraniol, reduzindo-o gradativamente no interior das cápsulas, ao mesmo tempo que favorece à oxidação do conteúdo interno das cápsulas por exposição ao ar atmosférico ( $\pm 21\%$  de oxigênio em sua composição).

Outro ponto relevante a ser considerado é a quantidade de óleo encapsulado em relação ao total adicionado na emulsão, ou seja, a eficiência de encapsulação. Os resultados obtidos neste trabalho podem ser verificados na figura 20.

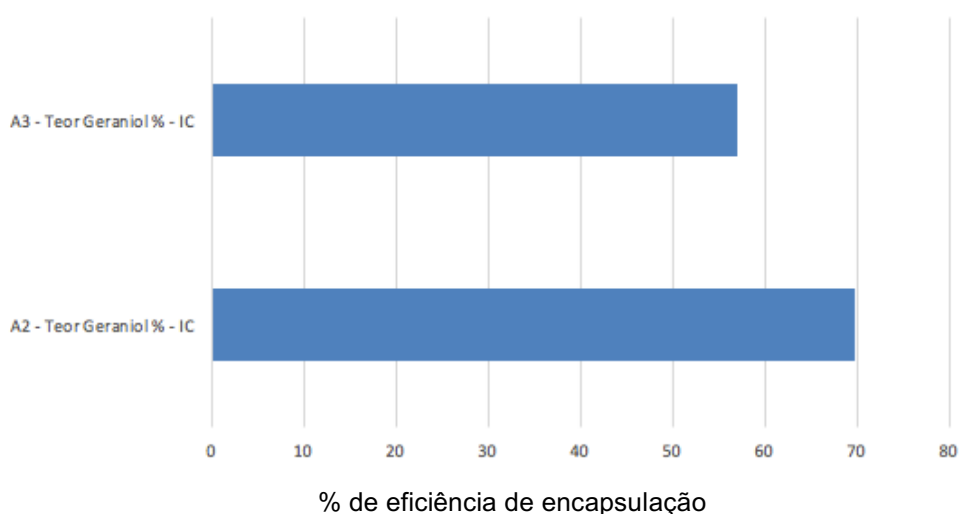


Figura 20. Eficiência de encapsulação das amostras A2 e A3

Considerando que a massa de óleo de Geraniol adicionada na emulsão foi de

19,5 g, ou 25% m/m em relação as massas dos materiais de parede em ambas as amostras A2 e A3 (58,5 g no total) e que os seus respectivos resultados analisados de óleo no interior das cápsulas foram 13,6 g (21,8% m/m) e 11,1 g (18,1% m/m) pode-se concluir que houve melhor eficiência de encapsulação na amostra que utilizou apenas a Goma Arábica (A2).

A redução da eficiência apresentada pela amostra A3 pode estar relacionada com a baixa capacidade de emulsão da Maltodextrina e conseqüentemente menor valor da viscosidade. Estas características físicas desfavorecem a circulação da gota no momento da secagem na câmara do Spray Dryer reduzindo a coalescência do material de parede durante a formação da membrana/revestimento, ou seja, um volume maior de Geraniol acaba ficando livre e em exposição ao fluxo de ar quente do sistema de secagem, o que favorece seu arraste e à sua evaporação. Este evento já foi descrito por JAFARI (2008).

## 6 CONCLUSÃO

A relação entre o óleo essencial de Geraniol e os materiais de parede Goma Arábica isolada e sua associação à Maltodextrina apresentaram resultados satisfatórios quando emulsificadas em água para formarem microcápsulas em Spray Drying. Já a Maltodextrina isolada em concentração de 30% e combinados com o Geraniol e água não foi capaz de produzir uma emulsão estável pelas suas características físico-química que não a classificam como um bom emulsificador.

Os diâmetros de gota da emulsão combinando Maltodextrina com Goma Arábica (amostra A3) foi mais estável, apresentando um índice de polidispersão menor quando comparado com a amostra formulada com apenas Goma Arábica (A2). Esta estabilidade apresentada por A3 favoreceu-a no processo de secagem por Spray Dryer quanto à produção de partículas com diâmetro menores e distribuição mais regular/homogenia no material seco.

Tanto a amostra A2 como a A3 apresentaram morfologia esférica irregular e similaridade entre elas quanto às suas características de superfície. Elas mantiveram seus respectivos volumes conservados ao longo dos 15 dias na câmara de estabilidade, não sendo possível notar, ao final do período de estudo, o colapsamento das cápsulas, por mais que tenha sido identificado redução gradativa do teor de Geraniol. Provavelmente o volume de Geraniol localizado no interior das cápsulas foi substituído por água, já que foi possível identificar o aumento de teor de H<sub>2</sub>O durante o armazenamento das amostras na câmara com umidade controlada (65% UR).

Os teores apresentados por ambas amostras (A2 e A3) foram satisfatórios em termos de eficiência de encapsulamento (valores de 69% para A3 e 57% para A2) e manteve-se em decaimento discreto na primeira semana (7 dias) atingindo cerca de pouco mais de 50% do total ao final do experimento. Estes resultados indicam que o encapsulamento do Geraniol em ambos materiais de parede é capaz de preservá-lo ao menos por uma semana, sugerindo que sua atividade como repelente de pragas ou atrativo de polinizadores seria bem superior às suas 3 horas de ação quando *in natura* identificadas em estudos preliminares.



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALAMILLA, B. L. Description of morphological changes of particles along spray drying. **Journal of Food Engineering**, v. 67, n. 1-2 p. 179-184, 2005.
- AUGUSTIN, M.A. Microencapsulation of food ingredients. **Food Australia**, v.53, n.6, p.220-223, 2001.
- ANVISA, Guia de Estabilidade de Produtos Cosméticos. Disponível em < <http://www.anvisa.gov.br/divulga/public/series/cosmeticos.pdf>>. 2004.
- AZEREDO, H.M.C. Encapsulação: Aplicação à Tecnologia de alimentos. **Revista Alimentação e Nutrição**. V.16, n.1, p. 89-97, jan-mar, 2005
- ARSHADY, R. Microcapsules for food. **J. Microencapsul.**, v.10, p.413-435, 1993.
- ATKINS, E. L.; KELLUM, D. Comparative morphogenic and toxicity studies on the effect of pesticides on honeybee brood. **Journal of Apicultural Research**, 25: 242-255, 1986.
- ASCHERI, D.P.R.; MARQUEZ, M.O.M.; MARTUCCI, E.T. Microencapsulação do óleo essencial de laranja: seleção do material de parede. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas. 23 (suplem.): pag. 1-6, 2003.
- BAKKALI, F.; AVERBECK, S.; AVERBECK, D.; IDAOMAR, M. Biological effects of essential oils – a review. **Food and Chemical Toxicology**. Ed. 46, 446 – 475, 2008.
- BANG, W. E.; REINECCIUS, G. A. Characterization of selected materials for lemon oil encapsulation by spray drying. **J. Food Science**, v. 55, n. 5, p. 1356-1358, 1990.
- BARKER, S. A., Yap, S. P., Yuen, K. H., McCoy, C. P., Murphy, J. R., & Craig, D. Q. M. An investigation into the structure and bioavailability of  $\alpha$ -tocopherol dispersions in gelucire 44/14. **Journal of Controlled Release**, 91, 477–488, 2003.
- BERTOLINI, A. C. Estabilidade de óleo essencial de laranja, linalool e citral microencapsulados em goma arábica por atomização. Campinas. Dissertação (Mestrado). **Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, (UNICAMP)**, 82p, 1999.

- BEMILLER J.N.; WHISTLER, R.L. Carbohydrates. In: Fennema, O.R. (Ed.). **Food Chemistry**, 3rdEd., Marcel Dekker, New York, 1996.
- BURT, S. Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods—a review. **International Journal of Food and Microbiology**. Ed. 94, 223-253, 2004.
- BAUER, K.; GARBE, D. Common Fragrance and Flavor Materials. Preparation, Properties and Uses. **VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim**, p. 213, 1985.
- BRAZEL, C.S. Microencapsulation: offering solutions for the food industry. **Cereal Foods World**, v.44, n.6,. p.388-393, 1999.
- CARDOZO, M.T. Atividade quimiopreventiva do geraniol e  $\beta$ -ionona quando administrados isoladamente ou em associação a ratos durante a fase de promoção da hepatocarcinogênese. Dissertação (mestrado) - **Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo**. Departamento de Alimentos e Nutrição Experimental. São Paulo, 123 p, 2007.
- CARNESECCHI, S.; BRAS-GONÇALVES, R.; AMYAOUCH, B.; MIRJAM, Z.; GOSSE, F.; POUPON, M.; RAUL, F. Geraniol, a component of plant essential oils, modulates DNA synthesis and potentiates 5 fluorouracil efficacy on human colon tumor xenografts. **Cancer Lett** 215:53–9, 2004.
- CARRETO, N. D. D. Water activity of aqueous solutions of ethylene oxide-propylene oxide block copolymers and maltodextrins. *Braz. J. Chem. Eng.*, São Paulo , v. 27, n. 1, p. 173-181. Disponível em:<[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0104-66322010000100015&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-66322010000100015&lng=en&nrm=iso)>. 2010.
- CAI, Y.Z.; CORKE, H. Production and properties of spray-dried *Amaranthus* betacyanin pigments. **J. Food Sci.**, v.65, n.7, p.1248-1252, 2000.
- CHARBONNEAU, L.R; HILLIER, N.K; ROGERS, R.E.L; WILLIAMS, G.R; SHUTLER, D. Effects of *Nosema apis*, *N. ceranae*, and coinfections on honey bee (*Apis mellifera*) learning and memory. **Scientific Reports**. doi:10.1038/srep22626, 2016.
- DEA, I.C.M.; MADDEN, J.K. Acetylated pectic polysaccharides of sugar beet. **Food Hydrocolloids** 1, 71-88, 1986.

- DEANS, S.G.; RICHTIE, G. Antibacterial properties of plant essential oils. **International Journal of Food and Microbiology**. Ed. 5, 165-180, 1987.
- DZIEZAK, J.D. Microencapsulation and encapsulated ingredients. **Food Technol.**, v.42, n.4, p.136-151, 1988.
- DUCEL, V.; RICHARD, J.; SAULNIER, P.; POPINEAU, Y.; BOURY, F. Evidence and characterization of complex coacervates containing plant proteins: application to the microencapsulation of oil droplets. **Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 232, n.2- 3, p. 239-247, 2004.
- DICKINSON, E. Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems. **Food Hydrocolloids**, v.17, n. 1, p.25-39, 2003.
- DUARTE, M.C.T.; LEME, E.E.; DELARMELINA, C.; SOARES, A.A.; FIGUEIRA, G.M.; SARTORATTO, A. Activity of essential oils from Brazilian medicinal plants on *Escherichia coli*. **Journal of Ethnopharmacology**, Amsterdam, v. 111, n. 2, p. 197-201, 2007.
- ECROYD, C.E.; FRANICH, R.A.; KROESE, H.W.; STEWARD, D. Volatile constituents of *dactylanthus taylori* flower nectar in relation to flower pollination and browsing by animals. **Phytochemistry**, Vol. 40, n. 5, 1387-1389, 1995.
- ELNAGGAR, Y.S.R.; EL-MASSIK, A.M.; ABDALLAH O.Y. EBIAN, A.E.R. Maltodextrin: a novel excipient used in sugar-based orally disintegrating tablets and phase transition process. **AAPS PharmSciTech**, 11, 645-651, 2010.
- FAO (Food and Agriculture Organization). Warns about the dangerous legacy of obsolete pesticides. Press release 99/31, 1999.
- FAO (Food and Agriculture Organization). Conservation and management of pollinators for sustainable agriculture – the international response. Pp. 19-25. In: B.M. Freitas & J.O.B. Portela (eds.), 2004.
- GARTI, N.; REICHMAN, D. Hydrocolloids as Food Emulsifiers and Stabilizers. **Food Structure**: Vol. 12: No. 4, Article 3.

- Disponível em: <http://digitalcommons.usu.edu/foodmicrostructure/vol12/iss4/3>. 1993
- GILLIJ, Y.G.; GLEISER, R.M.; ZYGADLO, J.A. Mosquito repellent activity of essential oils of aromatic plants growing in Argentina. **Bioresource Technology**. Ed. 99, 2507-2515, 2008.
- GIBBS, B.F.et al. Encapsulation in the food industry: a review. **Int. J. Food Sci. Nutr.**, v.50, p.213-224, 1999.
- GRILLO, Renato *et al.* Chitosan/tripolyphosphate nanoparticles loaded with paraquat herbicide: an environmentally safer alternative for weed control. **Journal of Hazardous Materials**. 278:163–171, 2014.
- GUTERRES, S.S.; POLETO, F.S.; COLOMÉ, L.M.; RAFFI, R.P; POHLMANN A.R. **Polymeric Nanocapsules for Drug Delivery An Overview**, 2010.
- JACKSON, L.S.; LEE, K. Microencapsulation and the food industry. **Leb. Wiss. Technol.**, v.24, p.289-297, 1991.
- JAFARI, S. M.; ASSADPOOR, E.; HE, Y.; BHANDARI, B. Encapsulation efficiency of food flavours and oils during spray drying. **Drying Technology**, 26(7), 816-835, 2008.
- ISLAM, A. M.; PHILLIPS, G. O.; SLJIVO, A.; SNOWDEN, M. J.; WILLIAMS, P. A. A review of recent developments on the regulatory, structural and functional aspects of gum Arabic. **Food Hydrocolloids**, v.11, n.4, p.493-505, 1997.
- KARIN, A.; KARLSON, B. Chemical and Ehological studies of Pollination in the Genus *OPHRYS* (Orchidaceae). **Phytochemistry**, Vol. 29, No. 5, pp. 1359-1387, 1990.
- MALERBO, D.T.S. 1991. Polinização entomófila em 3 variedades de laranja (*Citrus sinensis* L. Osbeck). Dissertação de Mestrado. Ribeirão Preto: **Universidade de São Paulo, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras**, 66p, 1991.
- MALERBO, S.D.T. Efeitos de atrativos e repelentes sobre o comportamento forrageiro da abelha *Apis mellifera*. Tese (Doutorado em Produção Animal) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, **Universidade Estadual Paulista**, Jaboticabal, 119 f, 1996.
- MALERBO, D.T.; NOGUEIRA, C.R.H.; COUTO, L.A. Honey Bee Attractants and

- Pollination in Sweet Orange, *Citrus sinensis* (L.) Osbeck, Var. Pera-Rio **J. Venom. Anim. Toxins incl. Trop. Dis.** V.10, n.2, p.144-153, 2004.
- MARQUES, G. R.; BORGES, S. V.; MENDONÇA, K. S.; FERNANDES, R. V. B.; MENEZES, E. G. T. Application of maltodextrin in green corn extract powder production. **Powder Technology**, Lausanne, v. 263, p. 89–95, sep, 2014..
- MASTERS, K. **Spray Drying Handbook**. 4th. ed. London: George Godwin, 1985.
- MACKENZIE, K. E.; WINSTON, M. L. Effects of sublethal exposure to diazinon on longevity and temporal division of labor in the honey bee (Hymenoptera: Apidae ). **Journal of Economic Entomology**, 82: 75-82, 1989.
- MEHNERT, W.; MADER, K. Solid lipid nanoparticles: Production, characterization and applications. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 47, p. 165-196. [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-409X\(01\)00105-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-409X(01)00105-3), 2001.
- MELO, N.F.S.; GRILLO, R.; GUILHERME, V.A.; ARAUJO, D.R.; PAULA, E.; ROSA, A.H.; FRACETO, L.F. Poly(lactide-co-glycolide) nanocapsules containing benzocaine: influence of the composition of the oily nucleus on physico-chemical properties and anesthetic activity. **Pharmaceutical Research**, in press, 2011.
- MORAES, C.M., de MATOS, A.P., de PAULA, E., ROSA, A.H., FRACETO, L.F. Benzocaine loaded biodegradable poly-(d,l-lactide-co-glycolide) nanocapsules: factorial design and characterization. **Materials Science and Engineering:B**, v. 165, p. 243-246, 2009.
- MULLER, G.C.; JUNNILA, A.; BUTLER, J.; KRAVCHENKO, V.D.; REVAY, E.E; WEISS, R.W.; SCHLEIN, Y. Efficacy of the botanical repellents geraniol, linalool, and citronella against mosquitos. **Jounal of vector Ecology**. Vol. 34, n.1, 2009.
- NERIO, L.S.; VERBEL, J.O.; STASHENKO, E. Repellent activity of Essentials oils: a reveiw. **Bioresource Technology**. Ed. 101, 372-378, 2010.
- NIJDAM, J. J.; LANGRISH, T. A. J. ect of surface composition on the functional properties of milk powders. **Journal of Food Engineering**, v. 77, n. 4, p. 919-925, 2006.
- OSMAN, M.E.; WILLIAMS, P.A.; MENZIES, A.R.; PHILLIPS, G.O. Characterization

- of commercial samples of gum arabic. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 41, n.1, 71-77, 1993.
- PAZOU, E.Y.A.; BOKO, M.; VAN GESTEL, C.A.M.; AHISSOU, H., LALÉYÈ, P.; SIMON, A., VAN H.; SWART, K.; VAN STRAALLEN, N.M. Organochlorine and organophosphorous pesticide residues in the Ouémé River catchment in the Republic of Bénin. **Environment International**, 32: 616-623, 2006.
- PETTIS, J.S.; LICHTENBERG, E.M.; STITZINGER, J.; ROSE, R. Crop Pollination Exposes Honey Bees to Pesticides Which Alters Their Susceptibility to the Gut Pathogen *Nosema ceranae*. **PLoS ONE** 8(7): e70182. doi:10.1371/journal.pone.0070182, 2013.
- PIMENTEL-GOMEZ, F.P. Curso de Estatística Experimental. 12. ed. São Paulo, **ESALQ/USP**. 467p, 1987.
- PRAKASH, A.J.M.; MANGINO, M.E. The effects of added proteins on the functionality of gum arabic in soft drink emulsion systems. **Food Hydrocolloids**, v.4, n.3, p.177-187, 1990.
- QI, Z.H.; XU, A. Starch-based ingredients for flavor encapsulation. **Cereal Foods World**, 44, 460-465, 1999.
- RE, M.I. Microencapsulation by Spray Drying. **Drying Technology**, 16:6, 1195-1236, 1998.
- REINECCIUS, G.A. Carbohydrates for Flavor Encapsulation. **Food Technology**, 46(3) : 144-149, 1991.
- RISCH, S.J.; REINECCIUS, G.A. **Encapsulation and controlled release of food ingredients**. Washington, DC: ACS. p.26-39. (ACS Symposium. Series, 590), 1995.
- RANDALL, R.C.; PHILLIPS, G.O.; WILLIAMS, P.A. Fractionation and characterization of gum from *Acacia Senegal*. **Food Hydrocolloids**, v. 3, n. 1, p. 65-75, 1989.
- RAMOS, M.F.S. Desenvolvimento de microcápsulas contendo fração volátil de copaíba por spray drying: estudo de estabilidade e avaliação farmacológica. Ribeirão Preto. Tese de Doutorado. **Faculdade de Ciências Farmacêuticas – Universidade de São Paulo**. P. 132, 2006.

- ROSENBERG, M.; KOPELMAN, I.J.; TALMON, Y. Factors affecting Retention in Spray-Drying Microencapsulation in volatile materials. **Journal of Agriculture Food and Chemistry**, Vol. 38, 1288-1294, 1990.
- TATMAN, D.; MO, H. Volatile isoprenoid constituents of fruits, vegetables and herbs cumulatively suppress the proliferation of murine B16 melanoma and human HL-60 leukemia cells. *Cancer Letters*, v.175, p.129-139, 2002.
- THIES, C. How to make microcapsules. St Louis, Missouri: **Lecture and Laboratory**, 1995.
- THEVENET, F. Acacia gums: natural encapsulation agent for food ingredients. In: RISCH, S.J.; REINECCIUS, G.A. **Encapsulation and controlled release of food ingredients**. Washington, DC: ACS. p.51-90. (ACS Symposium Series, 590), 1995.
- TONON, R.V. CATHERINE, B, MIRIAM, D. H. Influência da temperatura do ar de secagem e da concentração de agente carreador sobre as propriedades físico-químicas do suco de açaí em pó. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, 29(2): 444-450, abr.-jun, 2009.
- SANCHEZ, C. MEKHLOUFI, G. SCHMITT, C. RENARD, D. ROBERT, P. LEHR, C.M. LAMPRECHT A., HARDY J. Self-assembly of h-lactoglobulin and acacia gum in aqueous solvent: structure and phase-ordering kinetics, **Langmuir** , v.8, p. 10323– 10333, 2002.
- SARKAR, R.; MOHANAKUMAR, K. P.; CHOWDHURY, M. Effects of an organophosphate pesticide, quinalphos, on the **hypothalamo–pituitary–gonadal axis in adult male rats**. *Journal of Reproduction and Fertility*, 118, 29–38, 2000.
- SCHAFFAZICK, S. R.; GUTERRES S. S.; FREITAS, L. L.; POHLMANN, A. R. Caracterização e estabilidade físico-química de sistemas poliméricos nanoparticulados para administração de fármacos. **Química Nova**, v. 26, p. 726- 737, 2003.
- SHAHIDI, F.; HAN, X. Q. Encapsulation of food ingredients. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 33, 501-547, 1993.
- SOOTTITANTAWAT, A.; YOSHII, H.; FURUTA, T.; OHKAWARA, M.; LINKO, P.

Microencapsulation by Spray Drying: Influence of Emulsion Size on the Retention of Volatile Compounds. **Jornal of Food Science**. Volume 68, p. 2256 a 2262, 2003.

XIAOLIN.Y. WEIQI, Z. KE, N. ZHIMING, G. YAPENG, F. KATSUYOSHI, N. GLYN, O. P. FATANG, J. Effect of gum arabic, gum ghatti and sugar beet pectin as interfacial layer on lipid digestibility in oil-in-water emulsions. **Food Biophysis**, 2016.

WU, J.Y.; ANELLI, C.M.; SHEPPARD, W.S. Sub-Lethal Effects of Pesticide Residues in Brood Comb on Worker Honey Bee (*Apis mellifera*) Development and Longevity. **PLoS ONE** 6(2): e14720. doi:10.1371/journal.pone.0014720, 2011.